

Rodrigo Cristiano

SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS FOTOLUMINESCENTES
DERIVADOS DO HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de Santa
Catarina, como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Orgânica

Orientador: Prof. Dr. Hugo Gallardo

FLORIANÓPOLIS

2004

**“SÍNTESE DE CRISTAIS LÍQUIDOS FOTOLUMINESCENTES DERIVADOS
DO HETEROCICLO 1,3,4-OXADIAZOL”**

Rodrigo Cristiano

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Orientador

Banca Examinadora:

Prof. Dr. César Zucco – UFSC

Prof. Dr. Marcus Mandolesi Sá – UFSC

Prof. Dr. Valdir Soldi – UFSC

Florianópolis, 19 de fevereiro de 2004.

Os químicos são uma estranha classe de mortais,
impelidos por um impulso quase insano a procurar
seus prazeres em meio a fumaça e vapor, fuligens
e chamas, venenos e pobreza, e no entanto, entre
todos esses males, tenho a impressão de viver tão
agradavelmente que preferiria morrer a trocar de
lugar com o rei da Pérsia.

JOHANN JOACHIM BECHER, *PHYSYCA SUBTERRANEA* (1667)

AGRADECIMENTOS

Ao professor Hugo Gallardo por sua amizade, sua valiosa dedicação em mostrar os rumos certos e por seus ensinamentos indispensáveis para elaboração deste trabalho.

Aos colegas do laboratório pelo apoio e amizade: Luiza, Molin, Gilmar, Emerson e em especial ao Fernando Ely e à Deise por terem colaborado ativamente na execução deste trabalho.

Ao professor Frank Quina do Instituto de Química da USP pelo acesso permitido à utilização do fluorímetro e espectrômetro de contagem de fótons para medidas das propriedades fotofísicas.

Ao aluno Leonardo e à Professora Haidi pelas medidas de fluorescência.

Ao aluno Fabio e professor Noberto pelas medidas de UV.

Ao professor Aloir Merlo do IQ-URGS e à Marli Soldi do DQ-UFSC pelas medidas de DSC.

Aos professores César Zucco, Marcus Sá e Valdir Soldi por aceitarem o convite para compor a banca examinadora.

Aos professores, funcionários e alunos do Departamento de Química da UFSC por toda colaboração e companheirismo.

Ao CNPq pela bolsa. A Funcitec, CNPq e UFSC pelo apoio financeiro.

Aos meus pais e meus irmãos.

E finalmente em especial à Cláudia pelo amor e pelos melhores momentos vividos neste período.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. FOTOLUMINESCÊNCIA E ELETROLUMINESCÊNCIA	15
1.1.1. Luminescência	15
1.1.2. Fluorescência e Fosforescência	18
1.1.3. Eletroluminescência	20
1.1.4. Eficiência de Luminescência	20
1.2. OLEDs	21
1.2.1. Construção do OLED	21
1.2.2. Compostos Orgânicos Eletroluminescentes Usados em LEDs	22
1.3. CRISTAIS LÍQUIDOS ELETROLUMINESCENTES	26
1.3.1. Cristal Líquido	26
1.3.2. Cristais Líquidos em OLEDs	29
2. OBJETIVOS	32
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
3.1. SÍNTESE	34
3.1.1. Síntese de Compostos Fotoluminescentes com Dupla e Tripla Simetria	34
3.1.2. Síntese de Cristais Líquidos Calamíticos Não-Lineares Fotoluminescentes via Acoplamento Cruzado Catalizado por Paládio	40
3.2. PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS	53
3.2.1. Compostos com dupla e tripla simetria (4 , 5a – 5c e 10)	53
3.2.2. Compostos do tipo bastão curvado com unidades acetilênicas (22 , 24 e 28)	57
3.2.3. Compostos do tipo bastão curvado com unidades acetilênicas e grupo lateral nitro (23 , 25 e 29)	60
3.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS	62
3.3.1. Compostos com dupla e tripla simetria (4 , 5a – 5c e 10)	62
3.3.2. Compostos do tipo bastão curvado com unidades acetilênicas (22 a 25)	65
3.3.3. Compostos 28 a 29 derivados do ácido isoftálico	69
4. CONCLUSÕES	71
5. PARTE EXPERIMENTAL	73

5.1 SÍNTESES	74
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Diagrama de energia dos orbitais moleculares para butadieno	17
FIGURA 2. Diagrama de Jablonski ilustrando os vários fenômenos ocorrentes entre a excitação e relaxação eletrônica.....	18
FIGURA 3. Esquema de um dispositivo eletroluminescente de multi-camadas.....	22
FIGURA 4. Exemplos de compostos transportadores de buracos mais comuns, molecular (TPD) e polimérico (PVK).....	25
FIGURA 5. Exemplos de compostos transportadores de elétrons, moleculares (PBD e o <i>starburst</i> G1-OXD) e polimérico (PM-OXD, polimetacrilato com unidades 1,3,4-oxadiazólicas pendentes).....	26
FIGURA 6. Esquema do arranjo molecular dos estados: sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico	27
FIGURA 7. Estrutura molecular, ângulos de ligação exocíclica e faixas de mesofase para alguns CLTs calamíticos não-lineares	29
FIGURA 8. Exemplos de compostos líquidos cristalinos com aplicações em OLEDs	30
FIGURA 9. Desenho estrutural das moléculas alvos contendo unidades 1,3,4-oxadiazólicas	34
FIGURA 10. Mecanismo de reação de formação de 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazol. Rota de Huisgen	36
FIGURA 11. Espectro de RMN ^1H de 1,3,5-Tris-{5-[4-(3,4-deciloxybenziloxy)- 1,3,4-oxadiazol-2-il]}benzeno (10) em CDCl_3	40
FIGURA 12. Desenho das moléculas alvo líquido cristalinas de baixa massa molar com unidades tolano	42
FIGURA 13. Ciclo catalítico para acoplamento cruzado catalisado por paládio.....	42
FIGURA 14. Espectro de RMN ^1H de 22 em CDCl_3	46
FIGURA 15. Espectro de RMN ^{13}C de 22 em CDCl_3	47
FIGURA 16. Espectro de RMN ^1H de 25 em CDCl_3	49
FIGURA 17. Espectro de RMN ^1H de 29 em CDCl_3 , e ampliação do espectro na região dos hidrogênios aromáticos (acima)	52

FIGURA 18. Espectros de absorção no UV normalizados dos compostos 4 , 5a-5c e 10 em clorofórmio	53
FIGURA 19. Espectros de fluorescência normalizados dos compostos 4 , 5a-5c e 10 em clorofórmio	54
FIGURA 20. Espectros de fluorescência dos compostos 4 e 10 em clorofórmio obtidos sob mesmas condições experimentais	55
FIGURA 21. Decaimento de fluorescência para o composto 10 em solução de clorofórmio	56
FIGURA 22. Espectros normalizados de absorção no UV (curvas à esquerda) e de fluorescência (curvas à direita) dos compostos 22 , 24 e 28	58
FIGURA 23. Espectros de fluorescência dos compostos 22 , 24 e 28 em clorofórmio e padrão bissulfato de quinina em H ₂ SO ₄ 1 N.....	59
FIGURA 24. Espectros de fluorescência dos compostos 22 e 23 em clorofórmio, obtidos sob mesmas condições experimentais	61
FIGURA 25. Fotomicrografia da textura hexagonal colunar exibida pelo composto 10 . T = 142,7 °C (66x).....	64
FIGURA 26. As faixas de temperaturas das mesofases exibidas pelos compostos 22 a 25 medidas por DSC e microscopia de luz polarizada	65
FIGURA 27. Fotomicrografia da textura <i>schlieren</i> da mesofase nemática exibida pelo composto 22 . T = 144,2 °C, (66x)	67
FIGURA 28. Micrografias das texturas das mesofases exibidas pelo composto 23	68
FIGURA 29. Micrografia da textura (leques quebrados, “ <i>fan broken-shaped</i> ”) SmC exibida pelo composto 25 . T = 133,0 °C, (33x).....	69

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Estrutura molecular da unidade monomérica, comprimento de onda máximo de emissão e cor para alguns polímeros conjugados	23
TABELA 2. Estrutura molecular, comprimento de onda máximo de emissão e cor para alguns compostos de baixa massa molar empregados em OLEDs como camada emissiva	24
TABELA 3. Rendimento dos compostos 24 e 25 após recristalização	48

TABELA 4. Propriedades fotofísicas dos compostos 4 , 5a-5c e 10	53
TABELA 5. Propriedades fotofísicas dos compostos 22 , 24 e 28	57
TABELA 6. Propriedades fotofísicas dos compostos 23 , 25 e 29	60
TABELA 7. Propriedades térmicas dos compostos 4 , 5a – 5c e 10	63
TABELA 8. Temperaturas e entalpia de transição para os compostos 22 e 23	66
TABELA 9. Temperaturas e entalpia de transição para os compostos 24 e 25	67
TABELA 10. Temperaturas e entalpia de transição e estabilidade térmica para os compostos 28 e 29	70

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1. Síntese dos intermediários fenólicos, unidades centrais de dupla e tripla simetria, contendo o anel 1,3,4-oxadiazol.....	35
ESQUEMA 2. Síntese do composto 4 , de dupla simetria derivado do ácido isoftálico, e da série 5a-c com tripla simetria.....	37
ESQUEMA 3. Síntese do intermediário 3,4-dideciloxi-1-bromobenzil (9).....	38
ESQUEMA 4. Síntese do 1,3,5-Tris-{5-[4-(3,4-deciloxybenziloxy)-1,3,4-oxadiazol-2-il]}benzeno (10)	39
ESQUEMA 5. Síntese dos haletos de arila intermediários 13 , 14 e 15 contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.....	43
ESQUEMA 6. Síntese dos etinilarenos chave 20 e 21	44
ESQUEMA 7. Síntese dos compostos alvos 22 e 23 com uma unidade tolano	45
ESQUEMA 8. Síntese dos compostos alvos 24 e 25 simétricos, com duas unidades tolano	47
ESQUEMA 9. Síntese dos compostos alvos 28 e 29 simétricos, derivados do ácido isoftálico.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS

Abs. – Absorbância

Alq₃ – Triquinolinato de alumínio

Aq. – Aquecimento

CLT – Cristais líquidos termotrópicos

Cr – Cristal

Dec. – Decomposição

D_H – Fase discótica hexagonal colunar

DMA - Dimetilacetamida

DMF – Dimetilformamida

DSC – Differential Scanning Calorimeter – Calorimetria diferencial de varredura

Em. – Emissão

Exc. – Excitação

Fluor. – Fluorescência

I – Líquido isotrópico

ITO – óxido de índio e estanho

IV – Infravermelho

MOLP – Microscopia óptica de luz polarizada

N – Fase nemática

OLEDs – Organic Light Emitting Diodes – Diodos Orgânicos Emissores de Luz

OXD – Oxadiazol

PBD – 2-bifenil-5-(4-terc-butilfenil)-1,3,4-oxadiazol

P.e. – ponto de ebulição

P.f. – ponto de fusão

PPV – Poli-fenileno-vinileno

PVK – Poli-N-vinilcarbazol

Resf. – Resfriamento

RMN – Ressonância magnética nuclear

Sm – Fase esmética

TEA – Trietilamina

TGA – Análise termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

TMS – Tetrametilsilano

TN-LCDs – Displays de cristal líquido nemático torcido

TPD – N,N'-difenil-N,N'-(m-tolil)benzidina

TPP - Trifenilfosfina

UV – Ultra-violeta

RESUMO

A síntese, propriedades fotofísicas e térmicas de duas séries de compostos líquido-cristalinos fotoluminescentes contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol são descritas. A primeira série de moléculas constitui-se de 1,3-bis-[5-(4-alquoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (dupla simetria) e 1,3,5-tris-[5-(4-alcoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (tripla simetria). A segunda série constitui-se de compostos calamíticos não-lineares contendo as unidades centrais 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazol ou 1,3-Bis[5-(4-aril)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno conectadas a grupos terminais alcoxifenilênicos. Grupos terminais foram ligados por ligações triplas e foi investigado o efeito de grupos nitro como substituintes laterais.

Todos os compostos apresentaram emissão na região do azul com elevada eficiência quântica, exceto os compostos contendo o substituinte lateral nitro, e os tempos de decaimento relativos ao processo de fluorescência.

Apenas um composto com tripla simetria e seis longas cadeias alquílicas mostrou fase líquido-cristalina (discótica colunar). Na série dois, compostos contendo substituinte nitro exibiram mesofases esmetogênicas enquanto que os sem nitro apresentaram mesofase nemática.

ABSTRACT

The synthesis, photophysical and thermal properties of two series of photoluminescent liquid crystalline compounds containing the heterocycle 1,3,4-oxadiazole are described. The first one is based on 1,3-bis-[5-(4-alkoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]benzene (twofold-symmetry) and 1,3,5-tris-[5-(4-alkoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]benzene (threefold-symmetry). The second series is based on bent calamitic compounds containing the core 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazole or 1,3-Bis[5-(4-aryl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]benzene connected to the alkoxyphenylenic terminal groups. Terminal groups have been linked by triple carbon-carbon bonds and the effect of nitro groups as lateral substituents was evaluated.

All compounds showed emission in blue region with high quantum efficiency, except compounds containing nitro lateral substituents, and times of decay from fluorescence process.

Only one threefold-symmetry compound with six alkyl long chains showed liquid crystalline phase (hexagonal columnar). In series two, compounds containing nitro substituent displayed smectogenic mesophases while compounds without nitro showed nematic mesophase.

1. INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento de vários sistemas para a gravação, armazenamento e recuperação de informação, transmissão de telecomunicação e visualização de imagens requerem não apenas a elaboração dos princípios fundamentais físicos e técnicos envolvidos, mas também o planejamento e síntese de novos materiais capazes de realizar os “comandos” necessários, dados por sinais ópticos, elétricos e magnéticos¹.

Consideráveis esforços em pesquisas têm sido dedicados nos últimos anos para o desenho e síntese de materiais orgânicos, quer sejam poliméricos ou moleculares, com propriedades foto e eletroativos para seu uso em dispositivos eletroluminescentes². OLEDs (*organic light emitting diodes*), diodos orgânicos emissores de luz, são hoje uma grande área de pesquisa envolvendo tanto interesse acadêmico e tecnológico, estimulados por sua potencial aplicação na indústria eletro-eletrônica, como *displays* (painéis / mostradores) de elevado brilho e flexibilidade, existindo inúmeros artigos de revisão na literatura³.

Polímeros e materiais moleculares orgânicos foram durante muitos anos sinônimos para materiais não condutores. O físico alemão Wolfgang Helfrich teve uma enorme surpresa, ao observar o efeito da passagem de corrente elétrica através do antraceno, a altas voltagens. A resultante amostra azul brilhante foi o primeiro caso relatado de eletroluminescência de um material orgânico⁴. Em 1965, quando Helfrich fez sua descoberta, a idéia de se explorar tais emissões de luz visível em *displays* seria inconcebível. Entretanto, quase 40 anos depois, os OLEDs estão entre os dispositivos mais promissores competindo por uma fatia do mercado crescente de mostradores

planos, e alguns pesquisadores na área acreditam que esta tecnologia irá substituir os LCDs (*liquid crystal displays*) mostradores de cristal líquido, em muitas aplicações ⁵.

No campo dos polímeros, a eletroluminescência em filmes finos de 1,4-poli-(fenileno vinileno) (PPV), foi primeiro relatado pelo grupo de Cambridge em 1990 ⁶ e depois, Heeger junto com Macdiarmid e Shirakawa foram agraciados com prêmio Nobel em 2000 por seus trabalhos com polímeros condutores ⁷.

Devido a não necessidade de ordem cristalina, materiais orgânicos, ambos poliméricos e moleculares, possuem vantagens sobre os semicondutores inorgânicos convencionais. São elas: são facilmente depositados, são mais leves, possuem maior área ativa e podem ser preparados sobre substratos transparentes e flexíveis, tais como plástico⁸. Estas características formam as bases para a tecnologia de ponta de displays, que poderão eventualmente substituir o papel, provendo um meio eficientemente reusável de informação digital, displays capazes de serem curvados, ou mesmo enrolados.

1.1. FOTOLUMINESCÊNCIA E ELETROLUMINESCÊNCIA

1.1.1. Luminescência ⁹

A emissão de luz por excitação, diferente da térmica, sempre chamou atenção dos seres humanos. Objetos reluzentes sempre foram associados a fenômenos sobrenaturais, sendo encontrado em muitas mitologias. No Japão, desde o século 10, foi feito uso da luminescência do verniz produzido da concha de ostra. Uma das primeiras referências do mundo ocidental data do século 16, doutor Nicolas Monardes estava fazendo uma infusão de uma madeira chamada *Lignum Nephriticum* a fim de tratar de

uma doença, e então descobriu que a mistura emitia luz brilhante quando exposta ao sol. Na Itália, em Bolonha, um sapateiro em 1603 informou que uma certa pedra continuava a emitir luz, mesmo quando colocada num lugar escuro. Esta pedra foi chamada na época de esponja de luz, e certamente continha sulfato de bário. Brand, no século XVII, isolou, a partir de 50 baldes de urina humana, o fósforo, do grego *phos* (“luz”) e *phoros* (“o que dá”), por notar que esta substância pegajosa e transparente brilhava no escuro ¹⁰.

Os primeiros estudos científicos sobre o fenômeno de luminescência foram idealizados por Stokes em 1852 usando uma solução de sulfato de quinina. Ele mostrou em seu experimento que a luz absorvida não possui o mesmo comprimento de onda da luz emitida, e, esta diferença de comprimento de onda é chamada de deslocamento de Stokes. Com o advento da Física Quântica, por volta de 1900, com a demonstração de emissão do corpo negro por Planck, iniciaram-se os estudos teóricos de luminescência.

O tipo de luminescência gerada depende da origem da excitação. Irradiação do material com fótons leva à fotoluminescência, a qual está subdividida em fluorescência e fosforescência, de acordo com os passos intermediários dos processos que seguem a relaxação. O bombardeamento por um fluxo de elétrons acelerados com energia entre 100 eV e 50 keV, leva à catodoluminescência. Quando a excitação é proveniente de radiações nucleares ou partículas de alta energia (α e β) tem-se a radioluminescência. Quimioluminescência ocorre quando a excitação é derivada de uma reação química. Quando produzida por um organismo vivo, é chamada bioluminescência, como no caso dos vaga-lumes. Eletroluminescência é a luz gerada pela passagem de eletricidade em materiais não incandescentes, e é subdividida em eletroluminescência de alto campo e eletroluminescência injetada.

A luminescência de materiais orgânicos é essencialmente devido às transições eletrônicas entre orbitais π (ligantes) e π^* (anti-ligantes). Como um exemplo, no butadieno, como representado na figura 1, os dois orbitais de mais baixa energia π_1 e π_2 contém 4 elétrons. O estado fundamental é um estado singlete porque os spins dos elétrons são opostos em cada orbital. Um estado excitado é obtido quando um elétron pula de π_2 (HOMO ou banda de valência) para um orbital antiligante logo acima π_3^* (LUMO ou banda de condução). Esta mudança de estado deixa um espaço vazio no estado fundamental, chamado **buraco** ou **lacuna**, que se comporta como uma carga positiva. Os pares elétrons/buracos formados são chamados **polarons** que recombinam-se para formar **excitons**, os quais decaem de um nível energético maior emitindo luz. Durante esta transição, o elétron pode manter a mesma orientação de spin do estado fundamental (estado excitado singlete), ou pode sofrer uma inversão de spin (estado excitado tripleto).

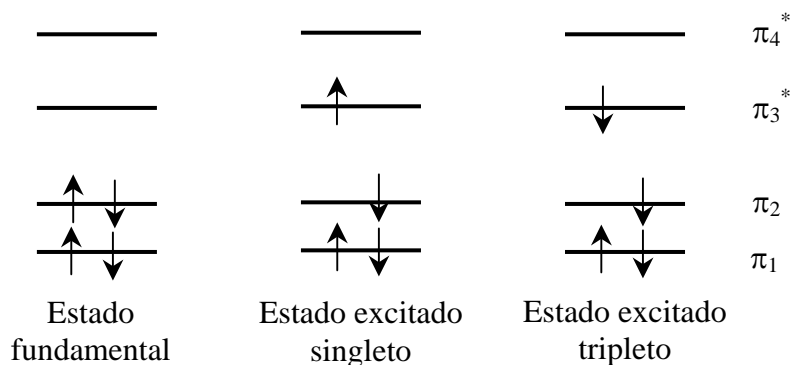


Figura 1. Diagrama de energia dos orbitais moleculares para butadieno.

A teoria de excitons foi formulada em 1931 por Frenkel e Davydov foi o primeiro a aplicar esta teoria para materiais orgânicos em 1948.

1.1.2. Fluorescência e Fosforescência

Os vários níveis de energia envolvidos na absorção e emissão de luz por um fluoróforo são apresentados pelo diagrama de energia de Jablonski (Figura 1), nomeado em homenagem ao físico Professor Alexander Jablonski.

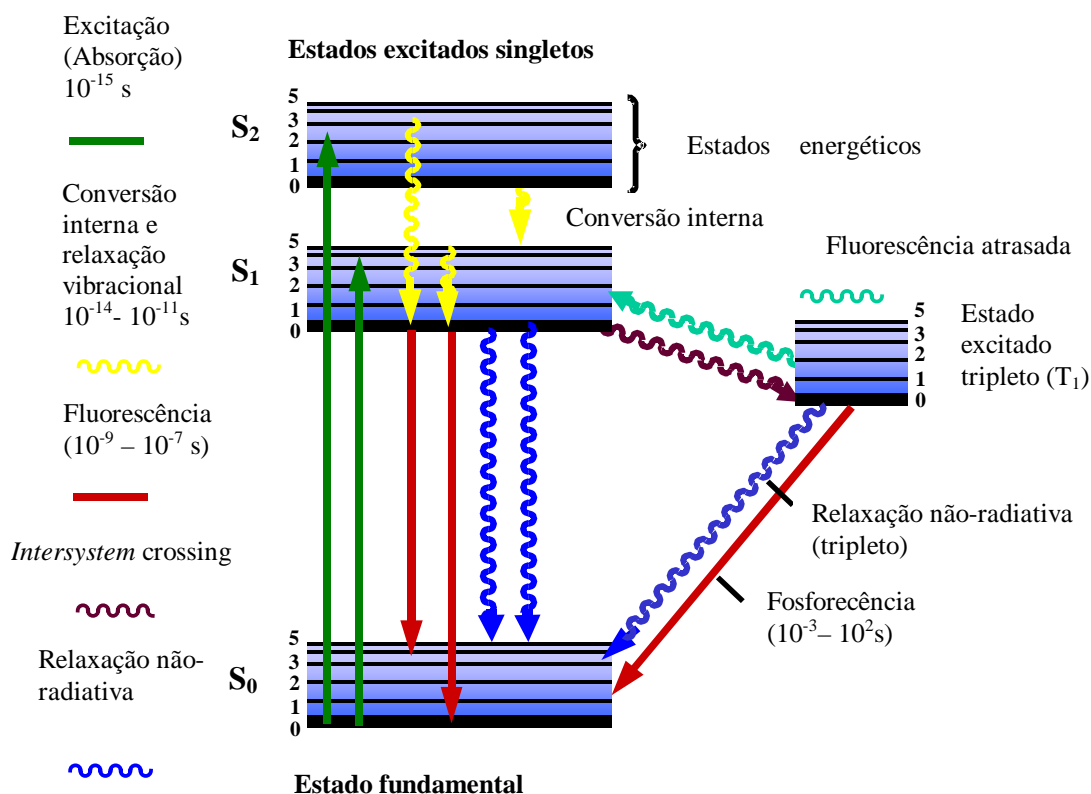


Figura 2. Diagrama de Jablonski ilustrando os vários fenômenos ocorrentes entre a excitação e relaxação eletrônica.

O diagrama ilustra o estado fundamental singlete (S_0) e os estados excitados singletos (S_1 e S_2) como linhas horizontais. As linhas mais grossas representam níveis eletrônicos de energia enquanto que as mais finas denotam os vários estados de energia vibracional (estados rotacionais são ignorados). Transições entre os estados são ilustradas por setas diretas ou onduladas, dependendo se a transição está associada com a absorção ou emissão de um fóton (seta direta) ou se resulta de uma conversão interna

ou processos de relaxação não-radiativos (setas onduladas). Com luz ultravioleta ou visível, elétrons do estado fundamental S_0 do fluoróforo são excitados a níveis de energia mais elevados do primeiro (S_1) e segundo (S_2) estados singletos. Imediatamente seguindo a absorção de um fóton, vários processos virão a ocorrer com variadas probabilidades, a maioria será processos de relaxações para níveis de energias vibracionais mais baixos do primeiro estado excitado S_1 . Este processo é conhecido como conversão interna ou relaxação vibracional (perda de energia na ausência de emissão de luz) e geralmente ocorre em 1 picosegundo ou menos. Um estado excitado existe no S_1 por períodos na ordem de nanosegundos, antes de finalmente atingir o estado fundamental. O processo é dito fluorescência quando o processo de relaxação deste estado é acompanhado por emissão de um fóton¹¹.

Moléculas no estado S_1 podem também sofrer conversão para o primeiro estado excitado tripleto T_1 em um processo chamado *intersystem crossing*. Emissão de luz a partir de T_1 para S_0 é chamado de fosforescência e, como se tratam de transições proibidas, a constante de velocidade de tal emissão é de várias ordens de magnitude menor que a de fluorescência, possuindo um tempo de vida no estado excitado na ordem de milisegundos a minutos.

Vários outros caminhos de relaxação com vários graus de probabilidade competem com a emissão de fluorescência. A energia do estado excitado pode se dissipar em decaimento não-radiativo até o estado fundamental S_0 por relaxações vibracionais, pelo desprendimento de calor, ou pela supressão por transferência de energia na colisão das moléculas.

1.1.3. Eletroluminescência

No mecanismo de eletroluminescência, a energia de excitação pode ser a energia cinética dos carregadores de carga acelerados por um intenso campo elétrico, que ocorre essencialmente em materiais inorgânicos, conhecida como eletroluminescência intrínseca, ou a energia potencial dos carregadores de carga de sinais opostos, os quais por recombinação, levam a eletroluminescência por injeção, observada em semicondutores inorgânicos e materiais orgânicos. Por este motivo, eletroluminescência por injeção é utilizada em OLEDs.

Com o auxílio de eletrodos condutores, um campo elétrico é aplicado ao material, de forma que elétrons sejam injetados do cátodo e buracos do ânodo. Sob influência de um campo interno, estas cargas positivas e negativas movem-se no material direto ao eletrodo de sinal oposto. Durante sua migração, a probabilidade do encontro destas cargas de sinais opostos é proporcional ao volume de sua concentração, e, quando isto ocorre, há formação de excitons com emissão de fótons no estágio final. Para aumentar esta probabilidade de encontro das cargas, é vantajoso criar barreiras potenciais que possam acumular os carregadores numa localização bem determinada dentro deste volume. Isto é o que foi concretizado nos sistemas de semicondutores inorgânicos com junções p-n e diodos orgânicos eletroluminescentes de multicamadas.

Note que, enquanto os mecanismos de excitação de fotoluminescência e eletroluminescência são diferentes, os estados excitados obtidos são idênticos.

1.1.4. Eficiência de Luminescência

O fator mais importante que determina a intensidade de luminescência é o rendimento quântico¹¹. No caso da fotoluminescência, ele pode ser definido como a

razão entre o número de fótons emitidos e absorvidos. No caso da eletroluminescência, ele corresponde à razão do número de fótons emitidos pelo número de carregadores de carga fluindo com uma densidade de corrente conhecida através da amostra por unidade de área ou de tempo.

O rendimento quântico de fotoluminescência de uma amostra pode ser determinado pela razão das áreas delineadas por sua curva de fluorescência e a de um padrão, obtidas sobre as mesmas condições experimentais¹². No caso da eletroluminescência, a determinação da eficiência quântica requer ao mesmo tempo as medidas da corrente atravessando o diodo e o número de fótons emitidos pela superfície eletroluminescente¹¹.

1.2. OLEDs

1.2.1. Construção do OLED

Os diodos orgânicos emissores de luz mais simples consistem de uma camada de material orgânico emissor entre dois eletrodos. Um deles consistindo de um eletrodo transparente de ITO (óxido de índio e estanho), escolhido por ter uma elevada função trabalho, para a injeção de cargas positivas (buracos) e outro eletrodo metálico, geralmente metais com baixa função trabalho tais como alumínio ou cálcio, para a injeção de elétrons¹³.

Dispositivos eletroluminescentes mais eficientes podem ser obtidos por um sistema multi-camada, no qual são adicionadas camadas transportadoras de cargas entre a camada emissiva e os eletrodos, para facilitar o transporte de cargas de uma polaridade enquanto impedem cargas de polaridade inversa. Assim, há um

balanceamento de injeção de carga e um aumento de decaimento radiativo dentro da camada emissiva¹⁴. Quando a injeção de carga não é balanceada, a recombinação ocorre próxima ao eletrodo metálico, e é uma das principais causas de perda de eficiência quântica do aparelho.

A típica estrutura de um OLED multi-camadas é mostrada na figura 3.

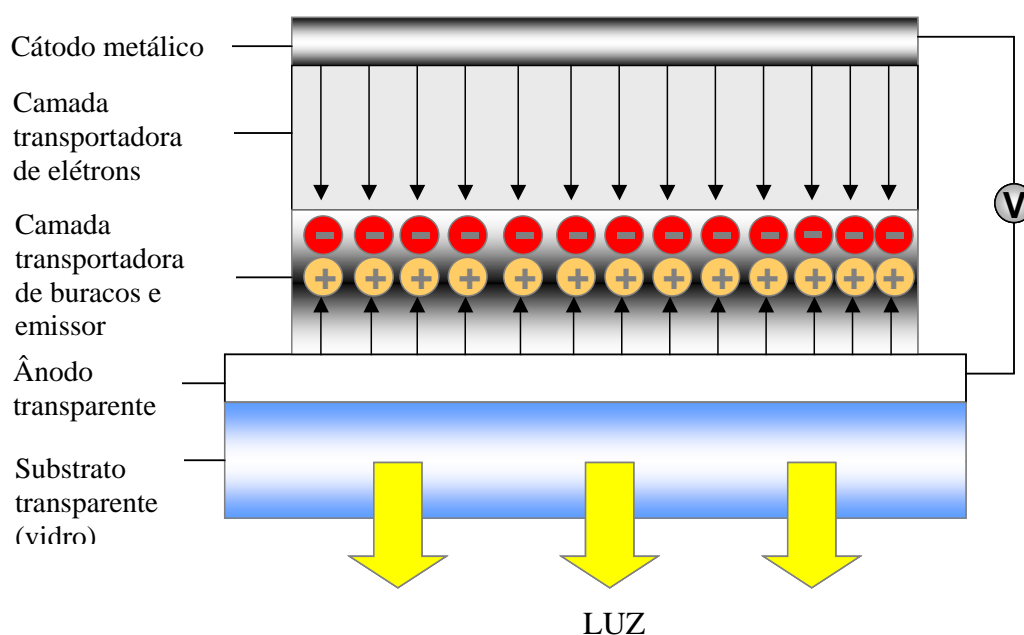


Figura 3. Esquema de um dispositivo eletroluminescente de multi-camadas.

Com aplicação da diferença de potencial entre os dois eletrodos, elétrons são injetados do cátodo na camada transportadora de elétrons e buracos são injetados do ânodo dentro da camada transportadora de buracos. A recombinação de elétrons e buracos ocorre então dentro da camada do polímero (ou composto molecular) emissor.

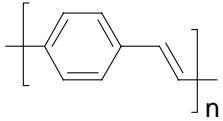
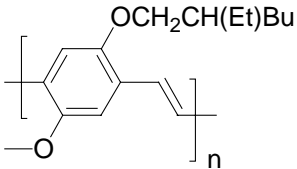
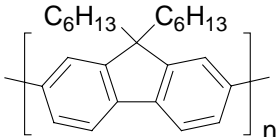
1.2.2. Compostos orgânicos eletroluminescentes usados em LEDs

Existe atualmente uma enorme quantidade de materiais orgânicos usados em dispositivos emissores de luz. Eles estão inclusos em dois grandes grupos: polímeros e

compostos moleculares de baixa massa molar. Enquanto cientistas na Europa e América do Norte geralmente preferiram desenvolver pesquisas sobre polímeros condutores como materiais eletroluminescentes, no Japão foi inicialmente focada sobre materiais moleculares de baixa massa molar. Ambos materiais possuem vantagens e desvantagens do ponto de vista sintético ou de fabricação do aparelho, e qual o tipo de OLED que irá prevalecer – é ainda uma acirrada disputa ¹⁵.

Polímeros conjugados são semicondutores orgânicos com orbitais moleculares π deslocalizados ao longo da cadeia polimérica. Estas propriedades semicondutoras vêm do movimento dos elétrons entre esses orbitais moleculares. Os orbitais π (ligantes) e π^* (anti-ligantes) formam valências deslocalizadas e funções de onda de condução, devido à alternância na configuração de ligações simples e duplas conjugadas ¹⁶. As estruturas das unidades monoméricas, máximo de emissão e cores de alguns dos polímeros utilizados como camada emissiva na fabricação de OLEDs, são mostrados na tabela 1.

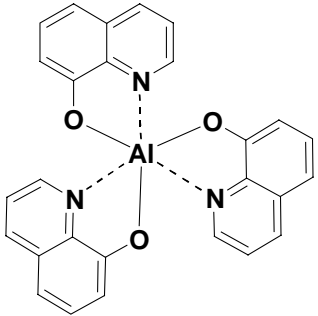
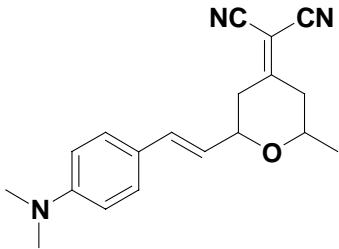
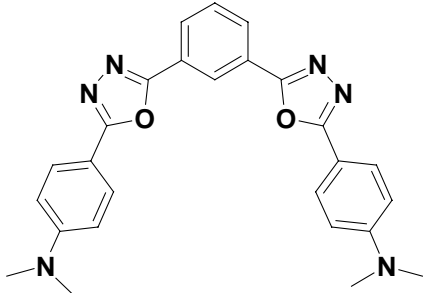
Tabela 1. Estrutura molecular da unidade monomérica, comprimento de onda máximo de emissão e cor para alguns polímeros conjugados ¹⁶.

Estrutura	Sigla	λ_{em} (nm)	Cor
	PPV	550	VERDE
	MEH-PPV	626	VERMELHO
	PF6	470	AZUL

Compostos orgânicos de baixa massa molar também podem ser empregados em LEDs, sendo a camada emissiva geralmente constituída por um quelato metálico, ou

moléculas fortemente fluorescentes. O primeiro material deste gênero utilizado foi o Alq₃, por Tang e VanSlyke do grupo de pesquisa da Kodak em 1987¹⁷. As estruturas moleculares, máximo de emissão e cores de alguns destes compostos utilizados como camada emissiva na fabricação de OLEDs são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Estrutura molecular, comprimento de onda máximo de emissão e cor para alguns compostos de baixa massa molar empregados em OLEDs como camada emissiva¹⁶.

Estrutura	Sigla	λ_{em} (nm)	Cor
	Alq ₃	530	VERDE
	DCM-1	570 - 620	VERMELHO
	OXD-4	470 - 480	AZUL

Materiais transportadores de cargas são importantes para OLEDs de multi-camadas. Eles podem ser também polímeros ou compostos de baixa massa molar capazes de formar filmes amorfos, podendo ser transportadores de buracos, transportadores de elétrons, ou bipolares (capazes de transportar ambos buracos e elétrons). O transporte de elétrons e buracos ocorre pela transferência de cargas a partir

de estados associados com funcionalidades aceptoras e doadoras, respectivamente. No caso do transporte de buracos, alguns grupos são inicialmente carregados positivamente para formar radicais catiônicos. Sob a aplicação de um campo elétrico, moléculas neutras transferem elétrons para os radicais catiônicos, resultando na movimentação de uma carga positiva. Para que isto ocorra, os grupos devem ser doadores no estado neutro, assim, aminas aromáticas são usadas comumente ¹⁴ (Figura 4).

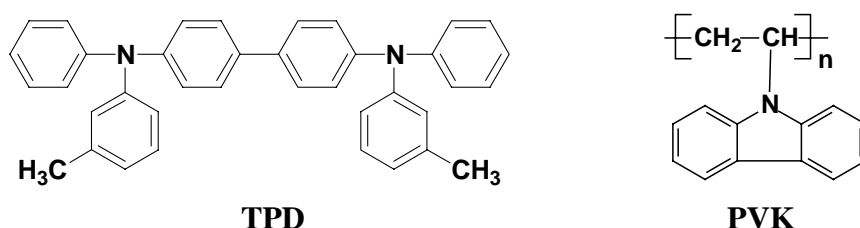


Figura 4. Exemplos de compostos transportadores de buracos mais comuns, molecular (TPD) e polimérico (PVK).

Para o transporte de elétrons, estes são deslocados a partir de radicais aniônicos para moléculas neutras, as quais requerem funcionalidades aceptoras. A classe de compostos mais utilizada, molecular ou polimérica, para camada transportadora de elétrons é a do heterociclo 1,3,4-oxadiazol, principalmente devido sua deficiência eletrônica, elevado rendimento quântico de fotoluminescência e estabilidades química e térmica ¹⁸. Alguns dos compostos empregados como camada transportadora de elétrons são mostrados na figura 5.

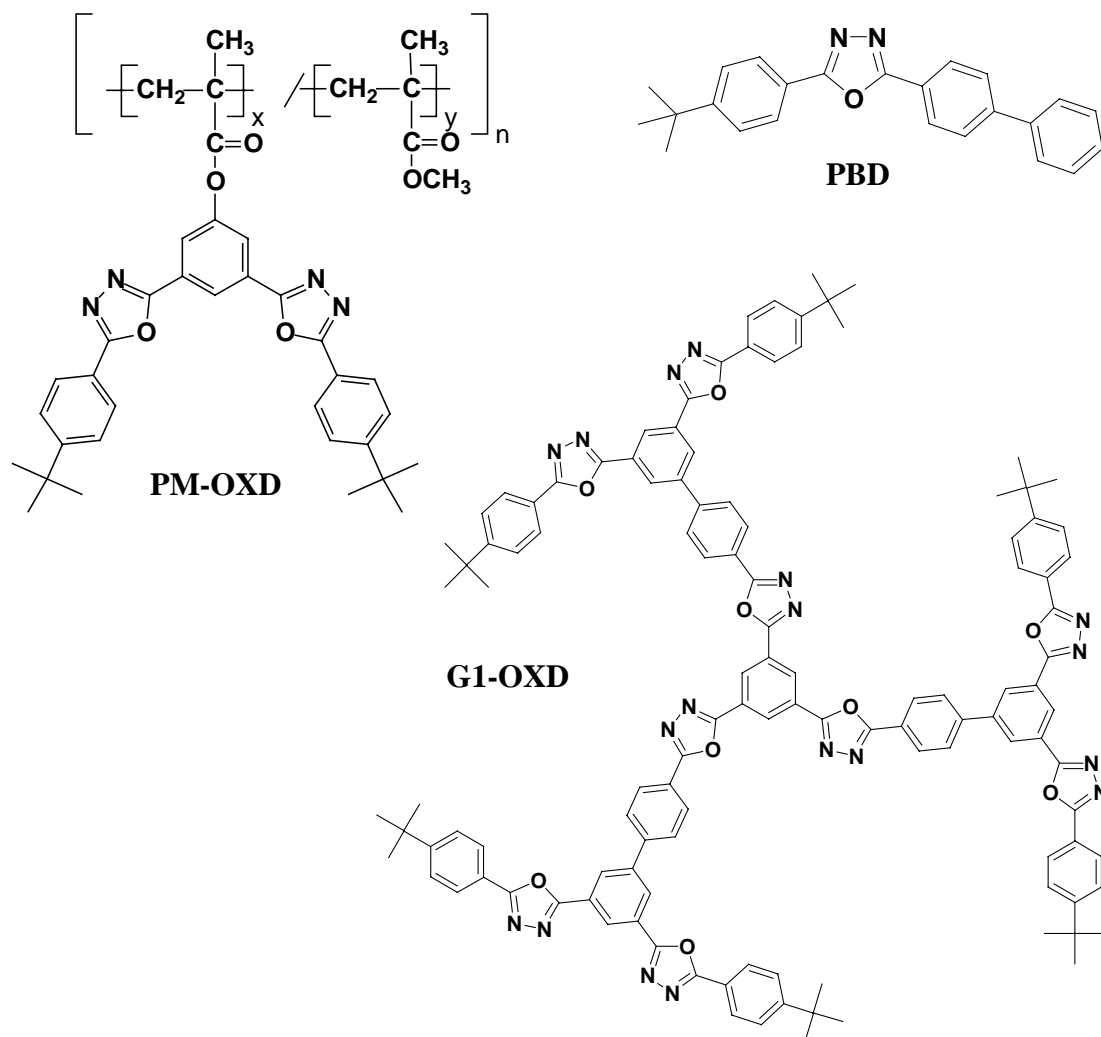


Figura 5. Exemplos de compostos transportadores de elétrons, moleculares (PBD e o *starburst* G1-OXD) e polimérico (PM-OXD, polimetacrilato com unidades 1,3,4-oxadiazólicas pendentes).

1.3 CRISTAIS LÍQUIDOS ELETROLUMINESCENTES

1.3.1. Cristal líquido

Descoberta em 1888 pelo botânico Friedrich Reinitzer, a fase líquido-cristalina é um estado da matéria intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Desde a invenção de Martin Schadt e Wolfgang Helfrich (ironicamente os pioneiros no campo da eletroluminescência de materiais orgânicos), em 1970, do display de cristal

líquido nemático torcido (TN-LCDs), até hoje, continua como a mais importante tecnologia para mostradores planos ¹⁵.

Os cristais líquidos podem ser divididos em **termotrópicos**, onde a unidade geradora do mesomorfismo é a molécula, e **liotrópicos**, a unidade geradora do mesomorfismo é a micela proveniente da agregação de moléculas de surfactantes. Neste trabalho são estudados cristais líquidos termotrópicos (CLTs).

Com o aquecimento do cristal, as vibrações térmicas aumentam com o aumento na temperatura, até um ponto em que as moléculas estejam distantes o suficiente para poder manter algum arranjo regular. Então as ordens posicional e orientacional do estado sólido cristalino são perdidas e têm-se a fusão para o líquido isotrópico, onde as moléculas movem-se e chocam-se aleatoriamente. Sendo o composto um cristal líquido, o sólido funde para uma mesofase, onde a ordem posicional é parcialmente ou totalmente perdida, entretanto, algum grau de ordem orientacional das moléculas é mantida.

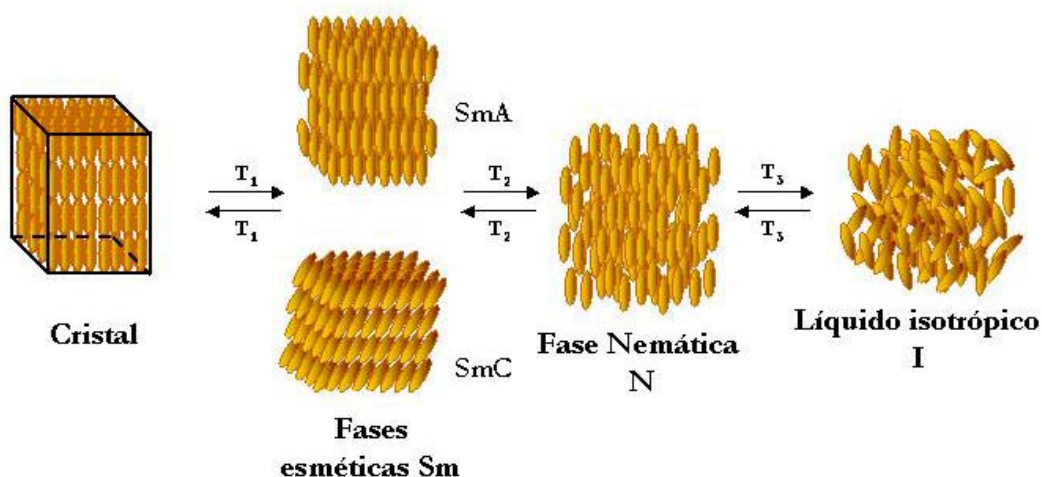


Figura 6. Esquema do arranjo molecular dos estados: sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico.

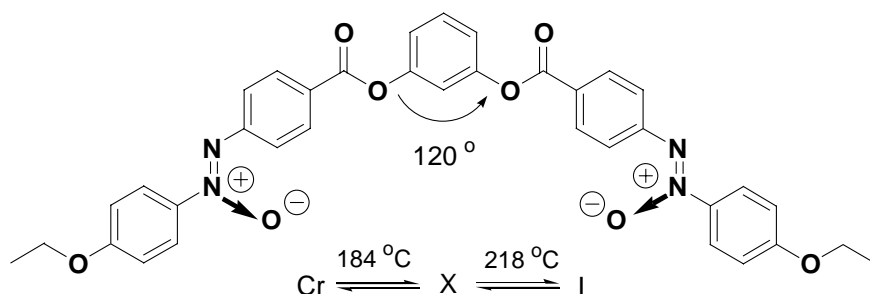
As propriedades físicas do sólido cristalino (anisotropia óptica e magnética) e do líquido isotrópico (fluidez e tensão superficial) são observadas na mesofase.

A mesofase nemática é geralmente opticamente uniaxial, composta por moléculas com fracas interações laterais e capazes de se alinharem, na média, com seus eixos paralelos entre si, numa direção preferencial possuindo três graus de liberdade translacional. As mesofases esmélicas possuem ordem posicional em pelo menos uma dimensão podendo ser uniaxiais ou biaxiais. Possuem interações laterais mais fortes e maior viscosidade comparadas com a mesofase nemática. Essas mesofases são designadas por letras (SmA, SmB, SmC... SmK), de acordo com a orientação da direção preferencial das moléculas com relação à normal da camada e à organização dos centros das moléculas dentro das camadas ¹⁹.

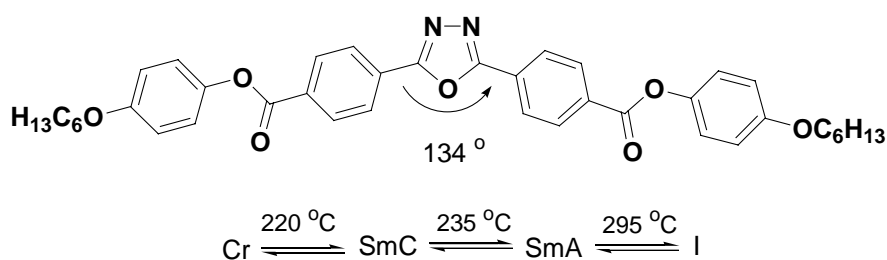
O requisito básico estrutural para que uma molécula possua tais propriedades líquido cristalinas é a anisotropia geométrica, ou seja, um dos eixos moleculares deve ser maior que os demais. A molécula é composta geralmente de duas principais partes estruturais: i) um centro aromático ou heteroaromático rígido alongado e ii) um grupo terminal, podendo ser cadeias alquílicas flexíveis e ou grupos compactos tais como CN, Br, NO₂. De acordo com esta forma estrutural, CLTs são divididos em calamíticos (tipo bastão rígido) e discóticos (em forma de disco).

Classes de compostos calamíticos não-lineares (tipo bastão curvado) podem apresentar um variado polimorfismo esmetogênico, e têm sido preparadas desde Vorlander, há cerca de 70 anos atrás, que preparou mesógenos derivados do benzeno meta-substituído (estrutura I na figura 7), denominados *tipo-banana*. Isto faz parte de um esforço de explorar os limites dos tipos moleculares compatíveis com propriedades líquido cristalinas e têm atualmente recebido grande atenção científica devido à

descoberta de Takezoe de que alguns destes compostos aquirais, podem formar mesofases ferroelétricas, propriedade até então de CL contendo centro assimétrico ²⁰.



Estrutura I



Estrutura II

Figura 7. Estrutura molecular, ângulos de ligação exocíclica e faixas de mesofase para alguns CLTs calamíticos não-lineares. Estrutura I: *tipo-banana*. Estrutura II: *tipo-boomerang*.

1.3.2. Cristais líquidos em OLEDs

Cristais líquidos semicondutores são de particular interesse para OLEDs possuindo algumas vantagens com relação aos polímeros e compostos moleculares. Compostos que podem formar mesofases discóticas colunares têm sido relatados como excelentes transportadores de cargas, com alta mobilidade (na ordem de $0,1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), maior do que qualquer outro material orgânico ²¹. Isto é resultado de uma ótima sobreposição de orbitais moleculares entre as moléculas, dentro do empacotamento

colunar. Assim, cristais líquidos discóticos contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol são bastante interessantes para utilização como camada transportadora de elétrons ²².

Além disso, cristais líquidos exibem propriedades de auto-associação, isto é, são capazes de eliminar defeitos na camada de deposição pela organização estrutural intrínseca. Em adição a este processo de auto-associação, alguns cristais líquidos mostram orientações homeotrópicas uniformes, mesmo sobre substratos não tratados. Desta forma, cristais líquidos são particularmente úteis para a fabricação de camadas uniformemente orientadas e livres de defeitos ²³.

Alguns cristais líquidos calamíticos apresentam também eletroluminescência polarizada, tais como a mesofase esméctica de baixa ordem (SmA) do 2-(4-hexiloxibifenil)-5-[4-hexiloxifenil]-1,3,4-oxadiazol (HOBP-OXD) ²⁴.

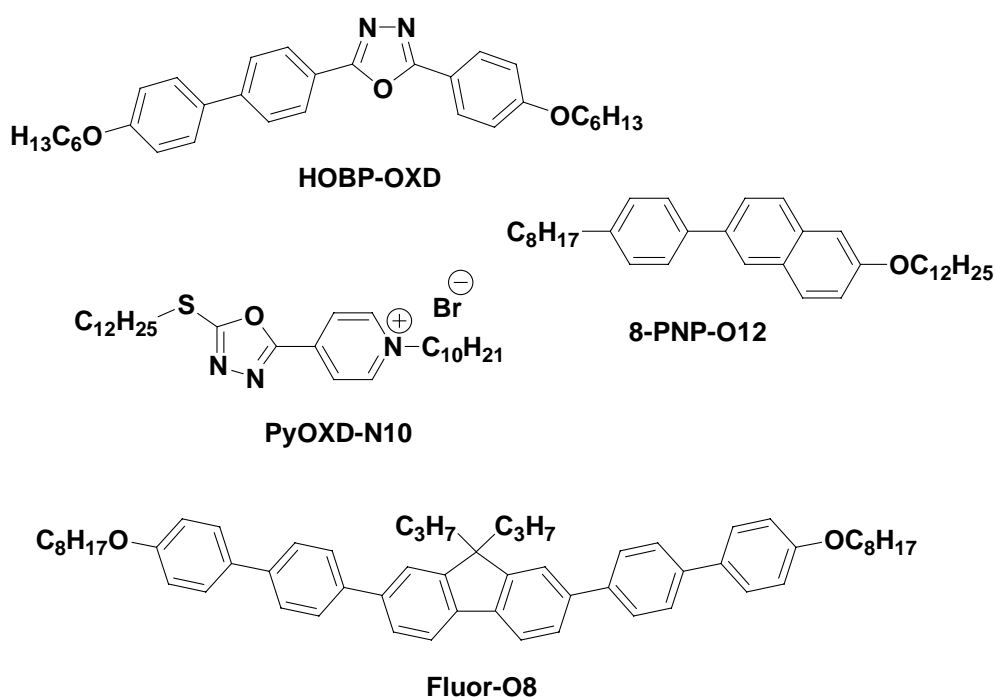


Figura 8. Exemplos de compostos líquidos cristalinos com aplicações em OLEDs ^{23, 24}.

Um grupo de pesquisa da Universidade de Hull, Inglaterra, atualmente está desenvolvendo uma estratégia alternativa para utilização de cristais líquidos em OLEDs^{15, 25}. Ela envolve a foto-polimerização de um filme fino de um cristal líquido orientado, que contém grupos terminais polimerizáveis e um centro molecular luminescente. Esta abordagem leva a um modo mais fácil para produzir OLEDs multicamadas independentes como uma rede polimérica insolúvel.

Entretanto, a fabricação de OLEDs utilizando camadas de cristais líquidos como transportadores de carga e ou emissores está ainda em sua infância. Esta é, sem dúvida, uma promissora área de pesquisa, onde a multidisciplinaridade é por excelência necessária, e duas tecnologias concorrentes tornam-se aliadas em um vasto campo de aplicações tecnológicas.

2. OBJETIVOS

Cristais líquidos contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol como centro mesogênico, foram descritos pela primeira vez em 1991 por Girdziunaite e colaboradores ²⁶ e, recentemente, têm sido preparados para aplicações em OLEDs devido à sua elevada capacidade de transportar elétrons e ao bom rendimento quântico de fotoluminescência ^{22, 23c, 24a, 27}. Porém, ainda há poucos trabalhos envolvendo a relação entre a estrutura molecular e o comportamento mesomórfico, e existe um vasto campo de estruturas possíveis a serem sintetizadas para auxiliar os físicos e engenheiros no melhoramento dos dispositivos. Esta é, sem dúvida, uma área do conhecimento científico que depende muito da inter e multidisciplinaridade.

Portanto, o presente trabalho tem como objetivo geral o estudo sistemático envolvendo a relação da estrutura molecular e comportamento mesomórfico e fotofísico.

Os objetivos específicos deste trabalho são: i) a síntese e caracterização de novos compostos orgânicos fotoluminescentes com propriedades líquido cristalinas contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol. Compostos estes de estrutura do tipo *starburst* com tripla simetria, com possibilidade de formar mesofases colunares. Por outro lado, buscamos cristais líquidos calamíticos não-lineares (tipo bastão curvado) possuidores de mesofases mais ordenadas, para aumentar o poder transportador de elétrons destas moléculas; introduziremos espaçador acetileno, para aumentar a conjugação do sistema. ii) A avaliação das propriedades fotofísicas dos compostos sintetizados, tais como absorção no UV, fluorescência, tempo de vida de excitação, polarização e anisotropia e rendimento quântico de fotoluminescência, primeiramente em solução e depois em

filmes sólidos e na mesofase. iii) A determinação das propriedades térmicas dos compostos sintetizados, tais como estabilidade térmica por TGA e avaliação das propriedades mesomórficas dos cristais líquidos, temperaturas de transição e caracterização de suas mesofases por análises de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) e DSC.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SÍNTESE

3.1.1 Síntese de compostos fotoluminescentes com dupla e tripla simetria

Os compostos alvos foram baseados no seguinte desenho estrutural (Figura 9). Centros fotoluminescentes **A** e **B**, com dupla e tripla simetria respectivamente, contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, são conectados ao p-alcoxibenzeno (**C**) e às unidades derivadas do 3,4-diidroxibenzaldeído (**D**), com longas cadeias terminais para gerar o mesomorfismo.

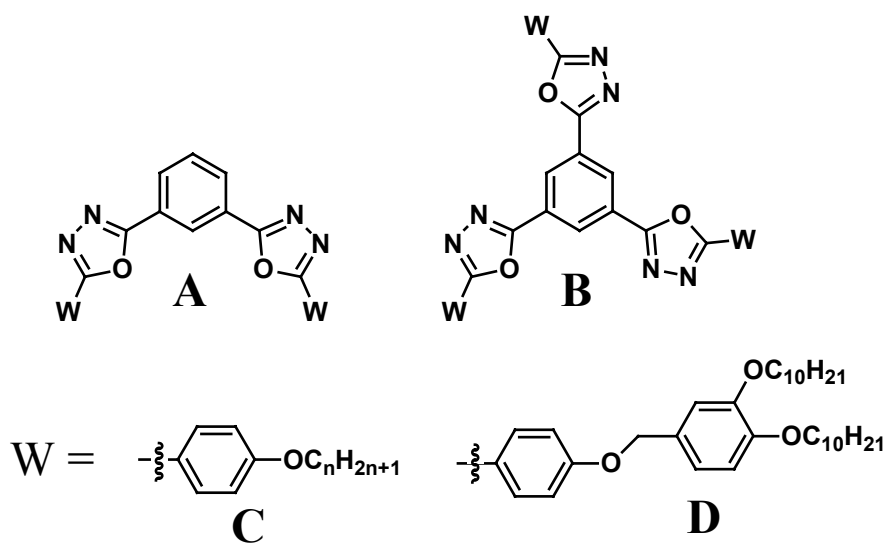
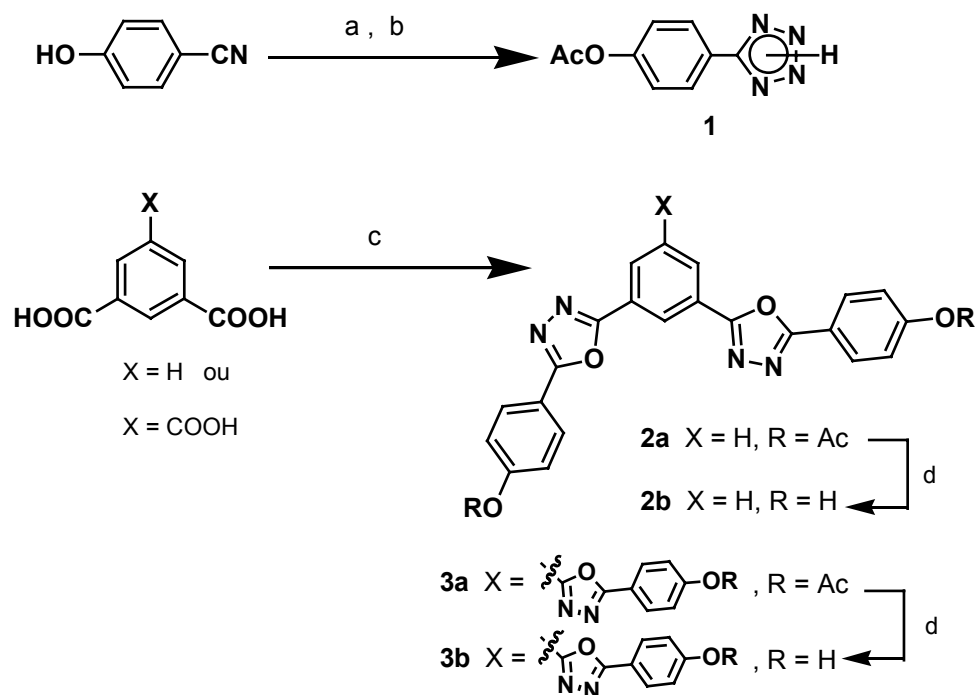


Figura 9. Desenho estrutural das moléculas alvos contendo unidades 1,3,4-oxadiazólicas.

As unidades centrais 1,3,4-oxadiazóis fenólicas de dupla e tripla simetria foram sintetizadas de acordo com o Esquema 1.



Condições: a) NaN_3 , NH_4Cl , DMF, 160 °C 12 h, 80 %; b) Ac_2O , $NaOH$ / H_2O , 0 °C 15 min. 98 %; c) i. $SOCl_2$, refluxo 4 h; ii. **1**, piridina, refluxo 2 – 4h, **2a** (83 %), **3a** (82 %); d) $NaOH$, H_2O , THF/MeOH, refluxo 1,5 – 3 h, **2b** (81 %), **3b** (84 %).

Esquema 1. Síntese dos intermediários fenólicos, unidades centrais de dupla e tripla simetria, contendo o anel 1,3,4-oxadiazol.

O heterociclo tetrazol foi construído partindo-se da 4-hidroxibenzonitrila, via metodologia tradicional de Finnegan e col.²⁸, pela reação com azoteto de sódio e cloreto de amônio em DMF. O passo seguinte consistiu na proteção do grupo fenólico, utilizando anidrido acético em meio básico, à baixa temperatura, fornecendo assim o intermediário 5-(4-acetoxifenil)tetrazol (**1**). A reação deste com os cloretos do ácido isoftálico e 1,3,5-benzenotricarboxílico, sob refluxo em piridina, levou aos 1,3,4-oxadiazóis **2a** e **3a**, respectivamente, em bons rendimentos. Esta reação envolve um processo de duas etapas²⁹ (Reação de Huisgen). Na primeira ocorre a acilação do anel tetrazólico e, a seguir, há um rearranjo com eliminação de nitrogênio e formação do anel

1,3,4-oxadiazol (Figura 10). A existência das espécies intermediárias (b) e (d) foi postulada utilizando precursores marcados isotopicamente (^{15}N).

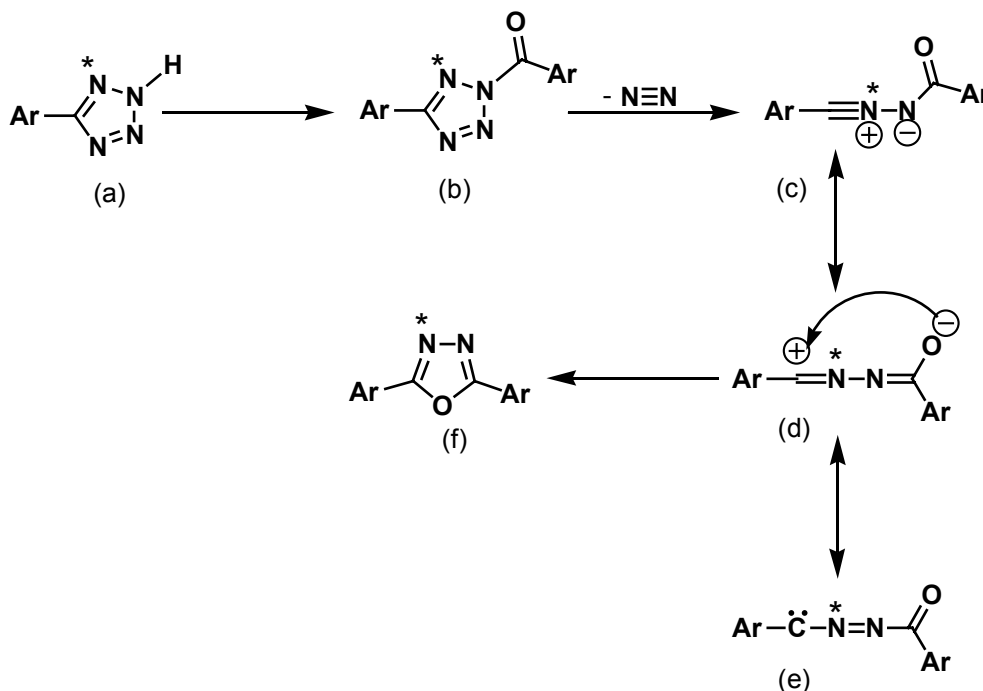
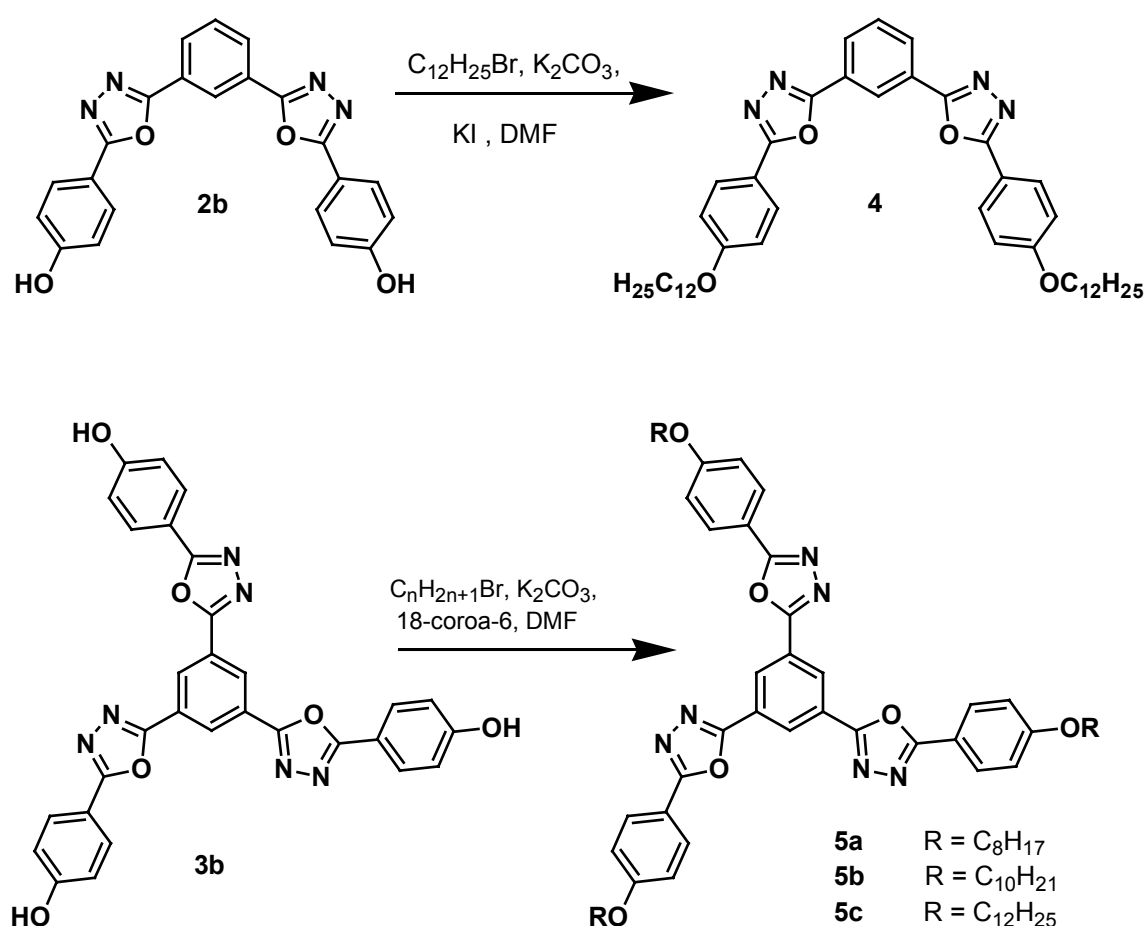


Figura 10 – Mecanismo de reação de formação de 2,5-diaril-1,3,4-oxadiazol. Rota de Huisgen.

A etapa final da síntese (d), esquema 1, consistiu na hidrólise dos respectivos grupos acetil em **2a** e **3a**, utilizando o método empregado por Stroehriegl e col.^{18d} em sistemas similares, fornecendo os intermediários chave **2b** e **3b**.

Com as unidades centrais fenólicas purificadas e caracterizadas, foram preparadas as moléculas alvos através da reação de eterificação de Williamson com os respectivos brometos de alquila, em DMF, na presença de K_2CO_3 e quantidade catalítica de KI ou 18-coroa-6, os quais foram capazes de diminuir consideravelmente o tempo da reação, produzindo os compostos 1,3-bis-[5-(4-dodeciloifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**4**) em 77 % de rendimento e a série 1,3,5-tris-[5-(4-alcoxiifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**5a-c**) (alcoxi = octiloxi, deciloxi e dodeciloxi, isolados em 71, 68 e 74 %, respectivamente), não sendo necessário purificações cromatográficas

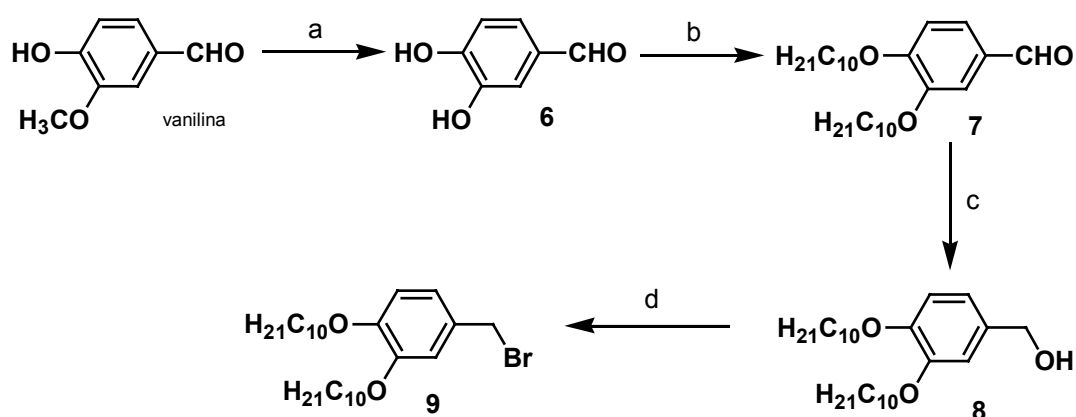
(Esquema 2). A reação processou-se melhor quando o brometo de alquila foi adicionado por último, lentamente, sobre a suspensão previamente aquecida e vigorosamente agitada contendo os demais reagentes.



Esquema 2. Síntese do composto **4**, de dupla simetria derivado do ácido isoftálico, e da série **5a-c** com tripla simetria.

Para a síntese de uma molécula com seis cadeias alifáticas, objetivando uma molécula com mesofase discótica, foi necessária a prévia preparação do brometo de benzila correspondente (3,4-dideciloxi-1-bromobenzil (**9**), Esquema 3). Partindo-se da vanilina, composto comercial de fácil acesso, realizou-se a clivagem do grupo metoxila pela reação descrita por Lange³⁰, clivagem de éteres alquílicos *o*-hidroxifenil, pelo

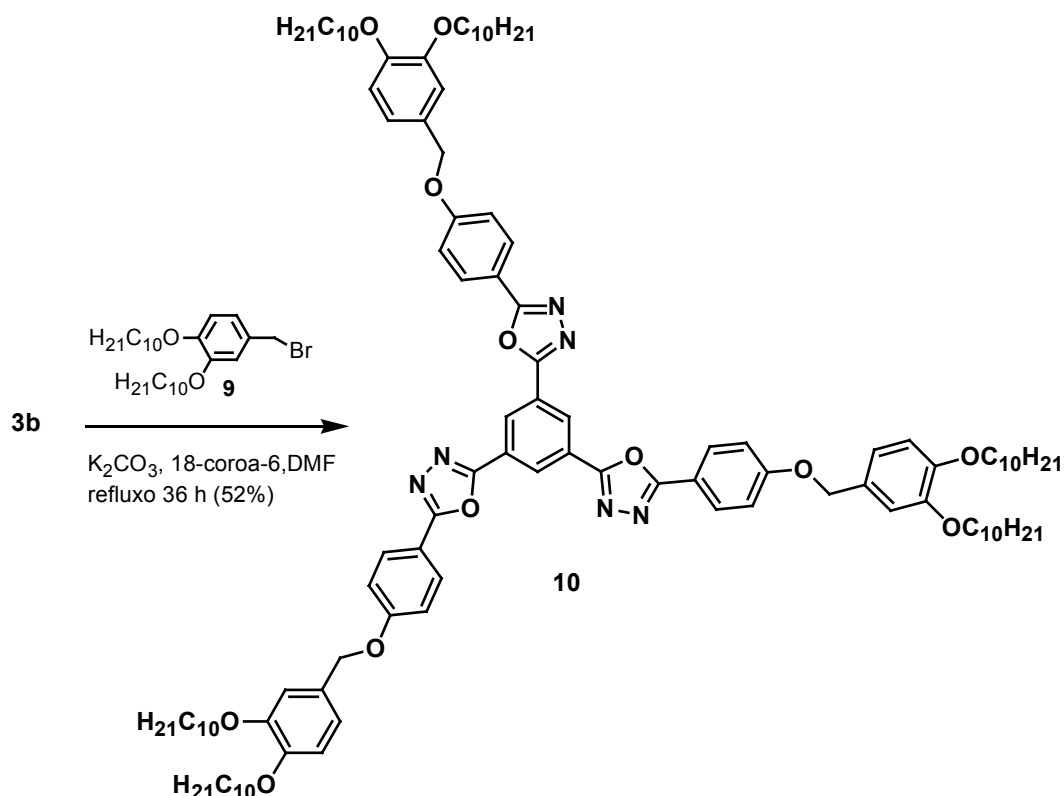
tratamento com cloreto de alumínio e piridina em diclorometano, fornecendo 3,4-dihidroxibenzaldeído (**6**). Este foi dialquilado utilizando 1-bromodecano e carbonato de potássio em butanona, obtendo-se o composto 3,4-dideciloxybenzaldeído (**7**). O passo seguinte foi a redução do grupo carbonila com NaBH₄ em MeOH e o álcool 3,4-dideciloxybenzílico (**8**) obtido foi tratado com PBr₃ em éter dietílico para fornecer o brometo benzílico desejado (**9**).



Condições: a) AlCl₃, piridina, CH₂Cl₂ refluxo 24 h (72 %); b) 1-bromodecano , K₂CO₃, butanona, 20 h (63 %); c) NaBH₄, MeOH, refluxo 40 min. (98 %); d) PBr₃, éter dietílico, t. a. 1 h. (75 %).

Esquema 3. Síntese do intermediário brometo de 3,4-dideciloxybenzila (**9**).

Em uma etapa posterior, o trifenol **3b** foi alquilado com o haleto benzílico **9** recém preparado, nas mesmas condições de eterificação de Williansom usadas para os compostos **5a-c**, para assim fornecer o composto **10** (Esquema 4).



Esquema 4. Síntese do 1,3,5-Tris-{5-[4-(3,4-deciloxybenziloxy)-1,3,4-oxadiazol-2-il]}benzeno (**10**).

Devido a seu elevado peso molecular, a purificação deste composto por coluna cromatográfica em sílica gel foi bastante difícil, sendo possível apenas para uma pequena alíquota do material obtido. O espectro de RMN 1H de **10** em $CDCl_3$ é mostrado na Figura 11. Destacam-se os sinais na região de 7,0 a 6,92 ppm referentes aos 9 hidrogênios do anel C (verde na figura). O sistema de sinais para os anéis A e B (vermelho e azul respectivamente) consiste em um singlete na região de 9,03 ppm, e dois dubletos (8,16 e 7,16 ppm, este último quase sobreposto aos sinais dos hidrogênios do anel C e do solvente). Também foi importante, para a completa caracterização, a presença dos dois grupos metílenos (5,07 ppm, $ArCH_2O$, e 4,02 ppm, CH_2O das cadeias alifáticas).

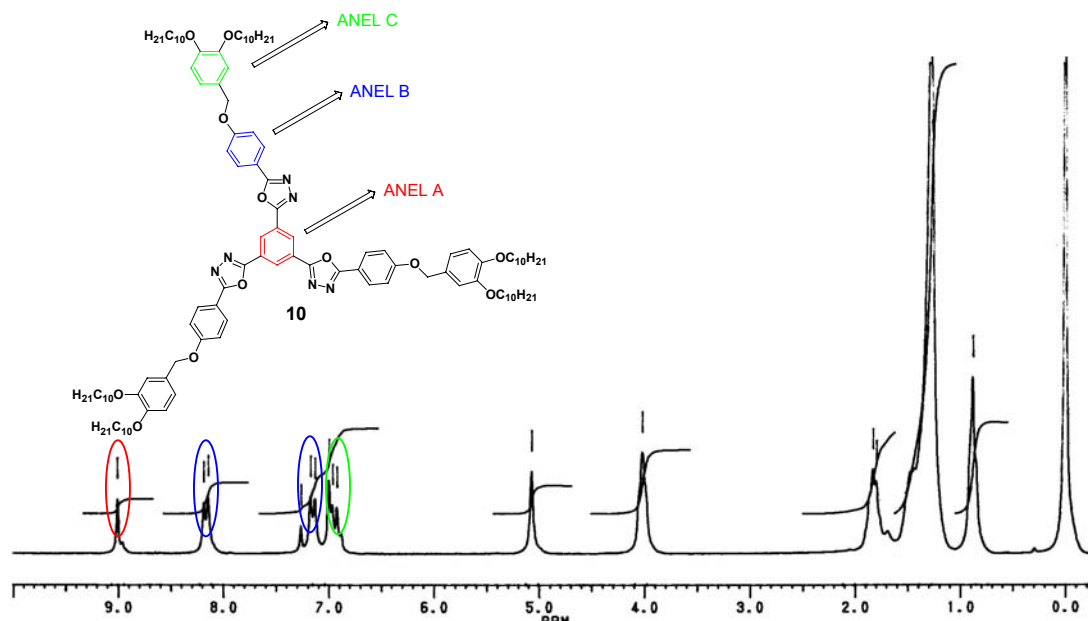


Figura 11. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) de 1,3,5-Tris-{5-[4-(3,4-deciloxybenziloxy)-1,3,4-oxadiazol-2-il]}benzeno (**10**) em CDCl_3 . TMS como referência interna.

3.1.2. Síntese de cristais líquidos calamíticos não-lineares fotoluminescentes via acoplamento cruzado catalisado por paládio.

Almejamos, então, a síntese de cristais líquidos de baixa massa molar, curvados do tipo *boomerang*, com o centro contendo uma ou duas unidades de 1,3,4-oxadiazol (**A**, **B** e **C** na Figura 12) conectados a unidade de *p,p'*-difetilacilenos (tolano), com e sem o grupo polar nitro na posição 3 (**D** e **E** respectivamente na Figura 4). A contribuição do grupo acetileno ($\text{C}\equiv\text{C}$) para a fotoluminescência e estabilidade da mesofase, requerida ao produto final, está baseada na sua rigidez e linearidade, conferindo aos anéis fenilênicos a coplanariedade necessária para conjugação eletrônica π .

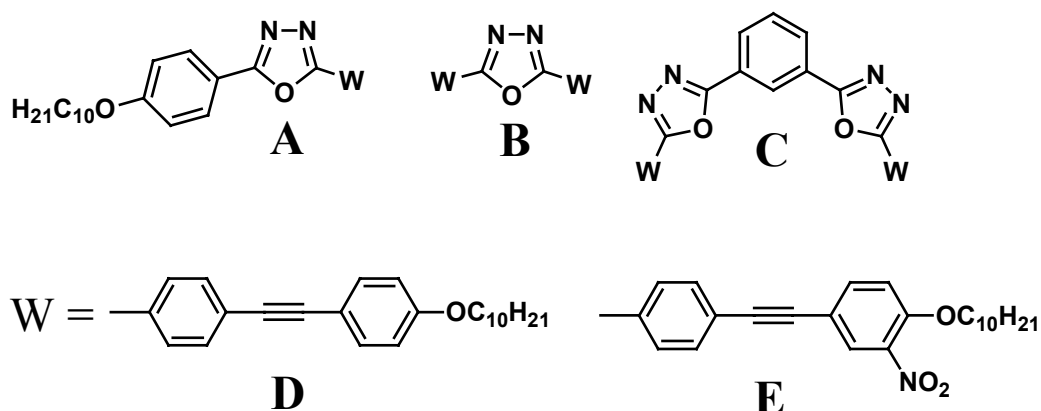
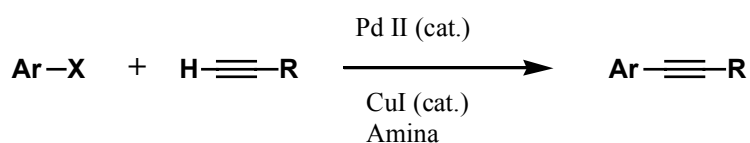


Figura 12 – Desenho das moléculas alvo líquido-cristalinas de baixa massa molar com unidades tolano.

O método mais utilizado para a etinilação de compostos aromáticos envolve o acoplamento cruzado catalizado por paládio (acoplamento de Sonogashira)³¹ entre um alquino terminal e um brometo ou iodeto de arila na presença de iodeto de cobre(I) e uma amina como solvente.



Embora esta reação seja largamente utilizada num vasto campo da química orgânica sintética, seus detalhes mecanísticos são ainda obscuros. Existe na literatura um ciclo catalítico para reações de acoplamento cruzado (Figura 13)³². O primeiro passo no ciclo catalítico é uma adição oxidativa do haleto de arila ao complexo de 14 elétrons Pd^0L_2 ($\text{L} = \text{PPh}_3$) para produzir o complexo *trans*- $\text{ArPd}^{\text{II}}\text{XL}_2$. A segunda etapa é o ataque nucleofílico do acetileno sobre este complexo, num processo de transmetalção, no qual há transferência do nucleófilo, ligado ao cobre, em troca do haleto, formando o complexo *trans*-dialquilpaládio e o haleto de cobre. As etapas seguintes envolvem rearranjo para o complexo *cis*-dialquilpáladio e eliminação redutiva, regenerando o catalizador Pd^0 e produzindo o acetileno desejado.

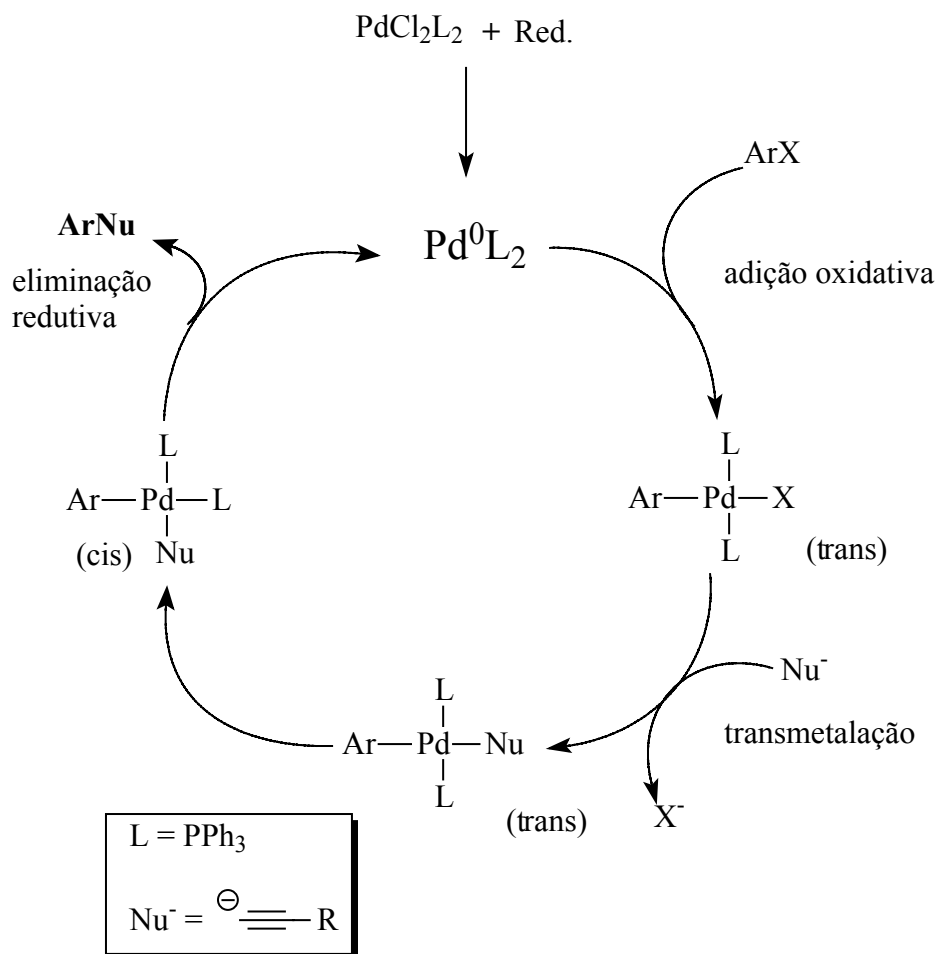
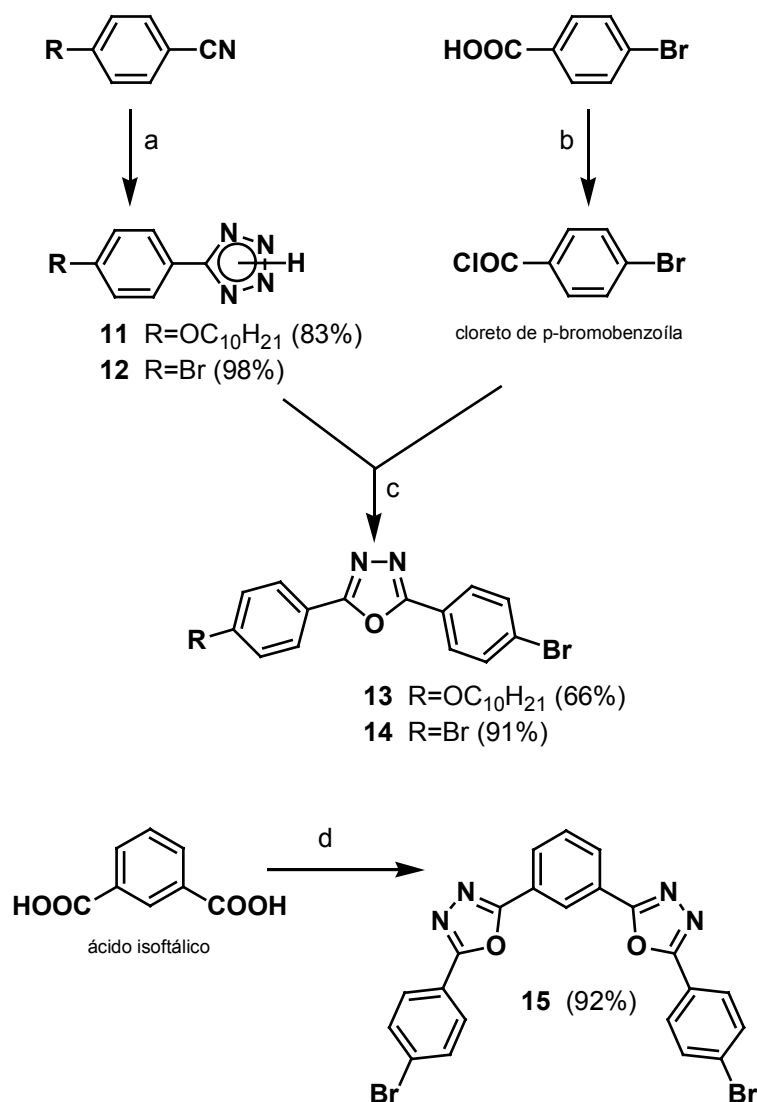


Figura 13. Ciclo catalítico para acoplamento cruzado catalisado por paládio (acoplamento de Sonogashira)³².

Como abordagem sintética para obtenção dos compostos finais, foi escolhido inicialmente o acoplamento cruzado entre os haletos de arila, na unidade central contendo 1,3,4-oxadiazol, e os 4-etinil-1-n-alcoxiarenos (parte terminal da molécula).

A síntese dos haletos de arila intermediários, contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol está delineada no esquema 5.



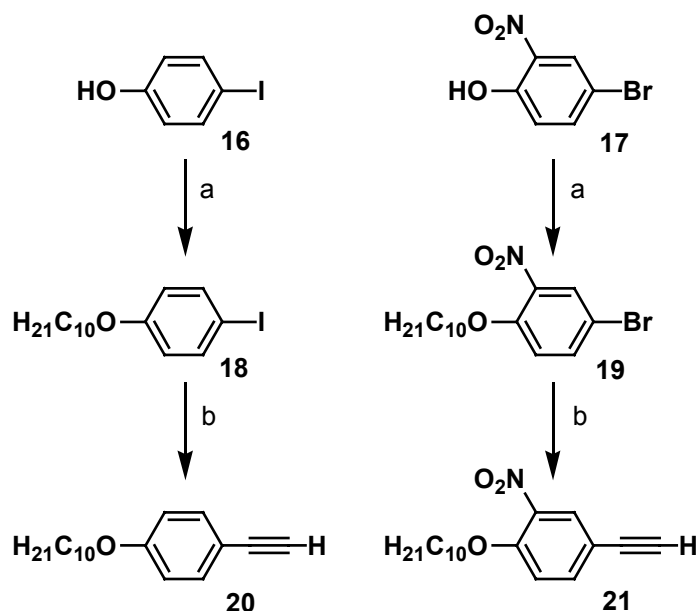
Condições: a) NaN₃, NH₄Cl, DMF 100°C; b) SOCl₂, refluxo; c) piridina, refluxo; d) i. SOCl₂, refluxo, ii. ariltetrazol **12**, piridina, refluxo.

Esquema 5. Síntese dos haletos de arila intermediários **13**, **14** e **15** contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol.

Iniciou-se com a preparação dos respectivos ariltetrazóis **11** e **12** a partir da reação de 4-deciloibenzonitrila e 4-bromobenzonitrila pela reação com azoteto de sódio e cloreto de amônio em DMF. O 5-(4-bromofenil)tetrazol (**12**) merece destaque devido ao seu rendimento praticamente quantitativo e elevada pureza, sem necessidade de qualquer purificação. O posterior tratamento desses ariltetrazóis, em piridina, com

cloreto de *p*-bromobenzoíla, recém-preparado pelo refluxo em cloreto de tionila, produziu os haletos intermediários chave 2-(4-bromofenil)-5-(4-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol (**13**) e 2,5-bis(4-bromofenil)-1,3,4-oxadiazol (**14**) em 66 e 91 % de rendimento, respectivamente. Da mesma forma, o ariltetrazol **12** foi reagido com cloreto do ácido isoftálico (recém-preparado) em piridina, para fornecer 1,3-bis-[5-(4-bromofenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**15**) em 92 % de rendimento. Os dibrometos **14** e **15** foram facilmente obtidos, em elevada pureza e excelentes rendimentos, a partir do lento resfriamento do meio reacional, por simples filtração dos cristais formados.

A síntese dos etinilarenos chave foi realizada conforme esquema 6.



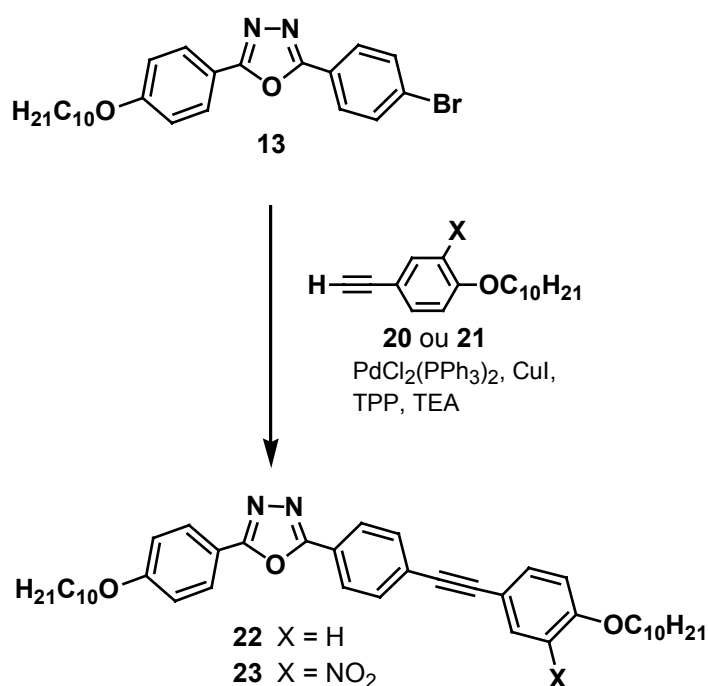
Condições: a) 1-bromodecano, K_2CO_3 , butanona, refluxo; b) i. 2-metil-3-butin-2-ol, $PdCl_2(PPh_3)_2$, CuI, TPP, TEA, refluxo, ii. NaOH, tolueno, refluxo.

Esquema 6. Síntese dos etinilarenos chave **20** e **21**.

Partindo-se do *p*-iodofenol (**16**) e do 4-bromo-2-nitrofenol (**17**), preparado de acordo com a dissertação³³, foi realizado a O-alkilação com 1-bromodecano e K_2CO_3 em butanona, fornecendo 1-deciloxi-4-iodobenzeno (**18**) e 4-bromo-1-deciloxi-2-nitrobenzeno (**19**), isolados em 90-95 % de rendimento. O passo seguinte envolveu a

reação desses com 2-metil-3-buten-2-ol via acoplamento cruzado catalizado por paládio (acoplamento de Sonogashira), seguido por eliminação do grupo protetor como acetona, fornecendo 4-etinil-1-deciloibenzeno (**20**) e 4-etinil-2-nitro-1-deciloibenzeno (**21**) isolados em 65 e 88 % de rendimento, respectivamente, purificado por técnicas cromatográficas.

Assim, com os haletos de arila e etinilarenos purificados e caracterizados, partiu-se para a síntese dos compostos finais. Primeiramente, foi sintetizada a série contendo uma única unidade tolano (esquema 7) utilizando o brometo de arila **13** via acoplamento cruzado com os etinilarenos **20** e **21**, fornecendo os compostos 2-(4-deciloifenil)-5-[4-(4-deciloifeniletinil)-fenil]-1,3,4-oxadiazol (**22**) e 2-[4-(4-deciloxi-3-nitrofeniletinil)-fenil]-5-(4-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol (**23**), isolados em 49 e 52 % de rendimento após recristalização em etanol.



Esquema 7. Síntese dos compostos alvos **22** e **23** com uma unidade tolano.

A presença das duas cadeias alifáticas quimicamente diferentes, existente na estrutura não simétrica destes dois compostos, é comprovada pelos dois tripletos sobrepostos na região de 4,0 ppm no espectro de RMN ^1H (como exemplo: espectro do composto **22** na figura 14) e, também no espectro de RMN ^{13}C (figura 15), pelos dois sinais referentes às duas metilenas em 68,95 e 68,77 ppm para o composto **22**, e 69,00 e 70,63 ppm (CH_2O ligado ao anel contendo o nitro) para **23**. Também é possível atribuir os dois sinais correspondentes à tripla ligação (88,10 e 93,28 para **22** e, 89,80 e 90,34 ppm para **23**).

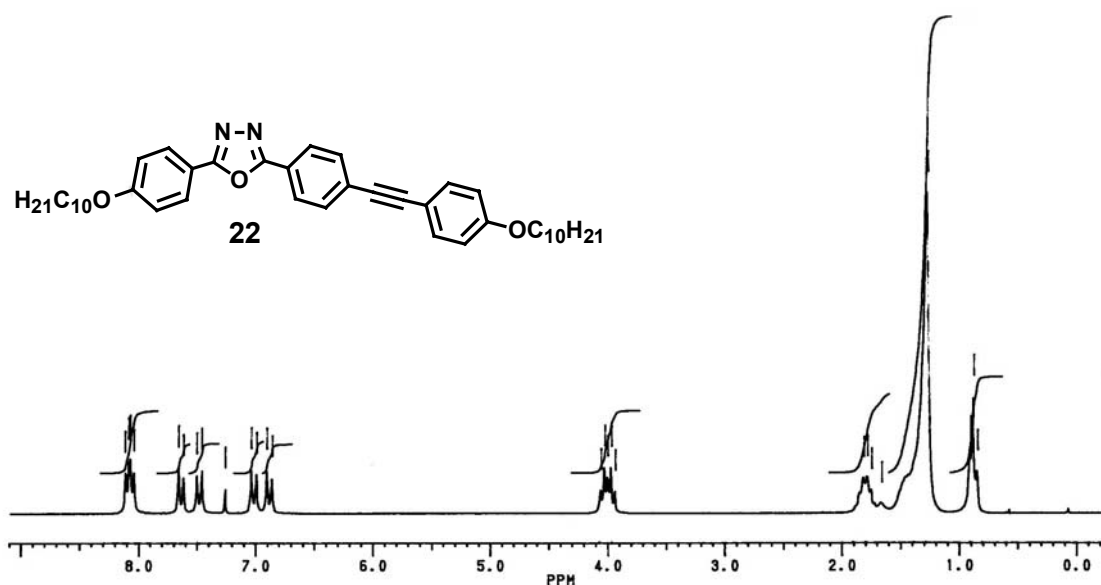


Figura 14. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) de **22** em CDCl_3 . TMS como referência interna.

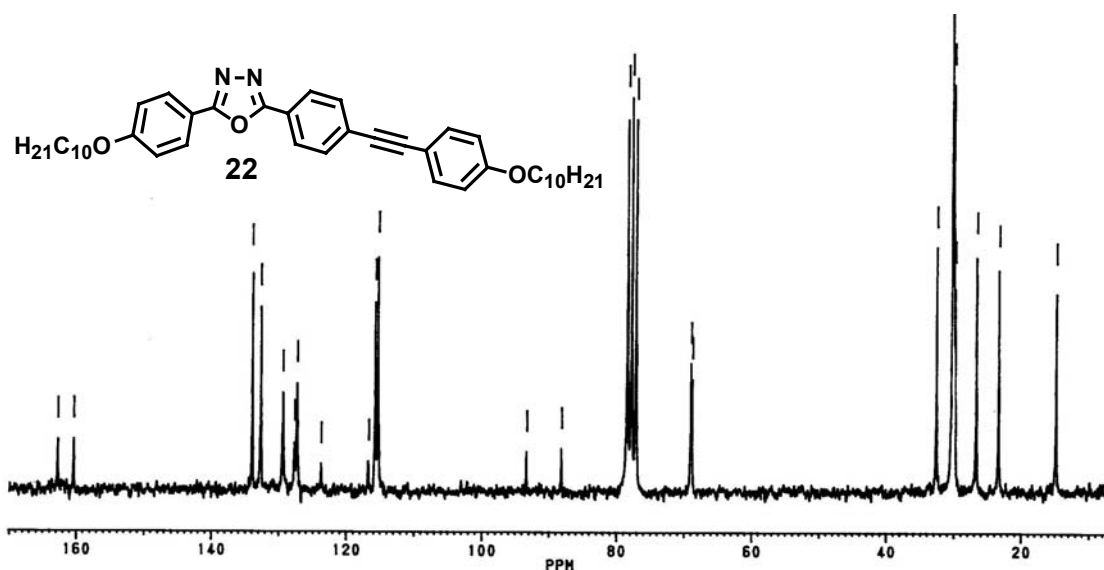
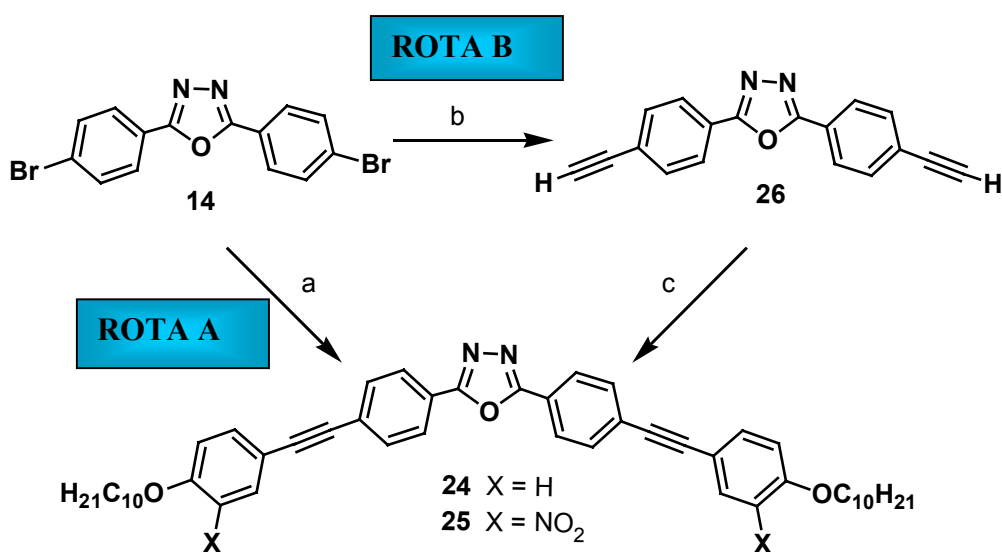


Figura 15. Espectro de RMN ^{13}C (50 MHz) de **22** em CDCl_3 . TMS como referência interna.

A síntese da série simétrica foi realizada a partir do dibrometo de arila **14** conforme delineado no esquema 8.



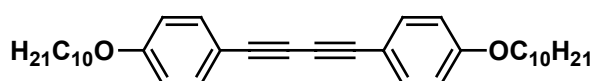
Condições: a) **20** ou **21**, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , TPP, TEA, refluxo; b) i. 2-metil-3-butin-2-ol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , TPP, TEA, refluxo, ii. NaOH , tolueno, refluxo; c) Para **24**: **18**, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , TEA/THF 5:2 t.a.; Para **25**: **19**, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , TPP, TEA, refluxo.

Esquema 8. Síntese dos compostos alvos **24** e **25** simétricos, com duas unidades tolanó.

Tabela 3. Rendimento dos compostos **24** e **25** após recristalização.

Composto	X	Rota	Rendimento (%)
24	H	A	-
24	H	B	35
25	NO ₂	A	42
25	NO ₂	B	53

A estratégia inicial proposta foi o acoplamento cruzado do dibrometo **14** com os etinilarenos **20** e **21** catalisado por paládio (rota A no esquema 8). Apesar desta abordagem ter sido razoavelmente eficiente para obtenção do composto 2,5-bis-[4-(4-deciloxi-3-nitrofeniletinil)-fenil]-1,3,4-oxadiazol (**25**) (contendo o grupo lateral nitro) em 42 % de rendimento (ver Tabela 3), mostrou-se ineficaz para obtenção do análogo sem nitro (composto **24**), sendo isolado apenas o correspondente diacetileno, produto de homo-acoplamento.



PRODUTO DE HOMO-ACOPLAMENTO ISOLADO NA ROTA A

Para evitar este problema experimental encontrado, foram então invertidas as funcionalidades dos intermediários chave, seguindo a Rota B (esquema 8), tendo por inspiração a estratégia desenvolvida por Bharathi e col.³⁴ no aperfeiçoamento da síntese de monodendrons de fenilacetilenos. Assim, a partir do dibrometo de arila **14**, através de acoplamento de Sonogashira com 2-metil-3-buten-2-ol, foi isolado o dialquino correspondente, seguindo a desproteção com NaOH em tolueno produzindo o dialquino 2,5-bis-(4-etinilfenil)-1,3,4-oxadiazol (**26**) em 63 % de rendimento depois de purificado por recristalização.

Portanto, o acoplamento cruzado final entre o dialquino **26** e os haletos de arila **18** e **19** preparados anteriormente (esquema 6) foi possível. Nesta abordagem, a síntese do composto 2,5-bis-[4-(4-deciloxi-3-nitrofeniletinil)fenil]-1,3,4-oxadiazol (**24**) foi otimizada

usando catalizador de paládio e iodeto cuproso em uma mistura de TEA/THF sob agitação a temperatura ambiente. Ainda assim, foi isolado em baixo rendimento (35 %, tabela 1).

A simetria existente na estrutura desta série pode ser comprovada em seu espectro de RMN ^1H (exemplo: espectro de **25**, Figura 16), único triplete em 4,13 ppm referente às duas metilenas das duas cadeias alifáticas equivalentes.

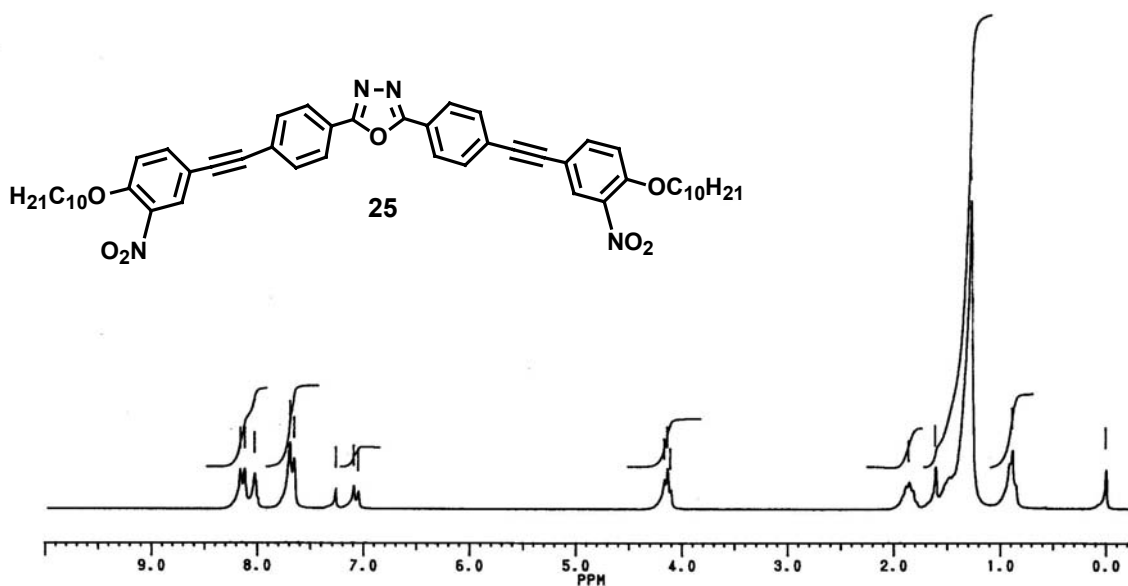
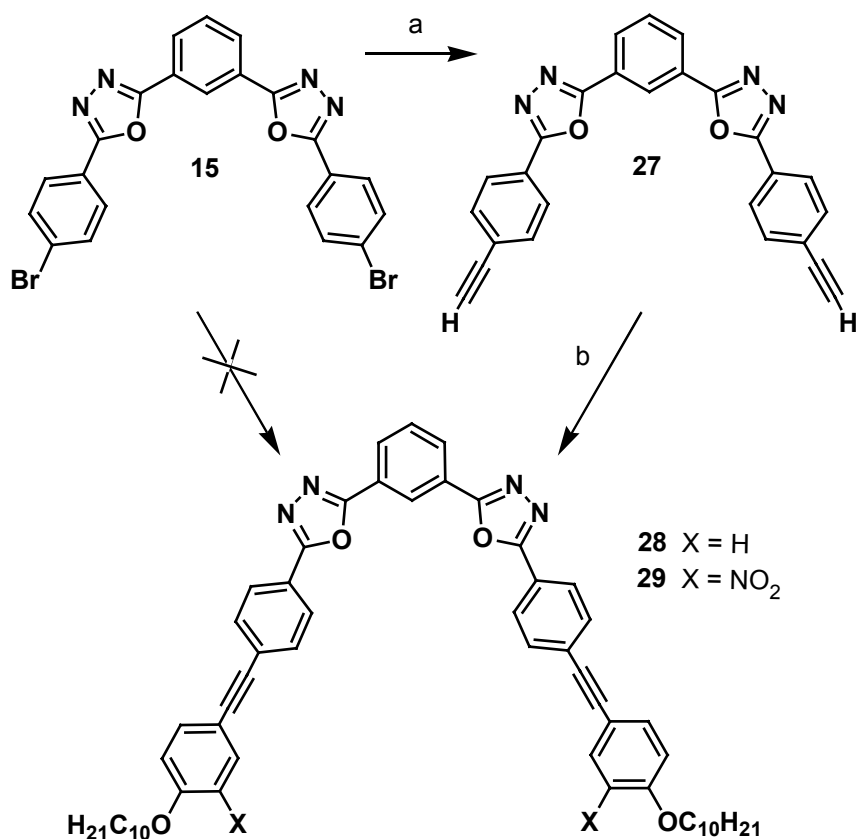


Figura 16. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) de **25** em CDCl_3 . TMS como referência interna.

A série derivada do ácido isoftálico seguiu a mesma abordagem sintética discutida anteriormente (Esquema 9), uma vez que, testando a reação a partir do 1,3-bis-[5-(4-bromofenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**15**) com os etinilarenos **20** e **21**, foi isolado apenas material de partida, devido a baixa solubilidade deste dibrometo.



Condições: a) i. 2-metil-3-butan-2-ol, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , TPP, DMA/TEA, refluxo, ii. NaOH , tolueno, refluxo; c) Para **28**: **18**, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , TEA/THF 5:2 t.a. ; Para **29**: **19**, $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , TPP, TEA, refluxo.

Esquema 9. Síntese dos compostos alvos **28** e **29** simétricos, derivados do ácido isoftálico.

A síntese de 1,3-bis[5-(4-etinilfenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**27**) foi então necessária. Ela foi realizada conforme o procedimento para o dialquino **26**, usando DMA como solvente, para aumentar a solubilidade do dibrometo, sendo isolado após

recristalização em metanol/THF em 56 % de rendimento. Os acoplamentos cruzados finais entre o dialquino **27** e os haletos de arila correspondentes (**18** e **19**) foram realizados, obtendo-se os compostos 1,3-bis-{5-[4-(4-deciloifeniletinil)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**28**) e 1,3-bis-{5-[4-(4-decilo-3-nitrofeniletinil)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**29**) em 21 e 16 % respectivamente, após laboriosas recristalizações.

Estes compostos apresentaram baixa solubilidade em clorofórmio, que pode ser atribuída a um forte empacotamento das moléculas, pela sobreposição dos orbitais π formando uma estrutura de difícil acesso para o solvente. Mesmo assim, foi possível caracterizá-los por RMN ^1H (exemplo, espectro de **29**, figura 17) e por suas análises elementares que foram satisfatórias.

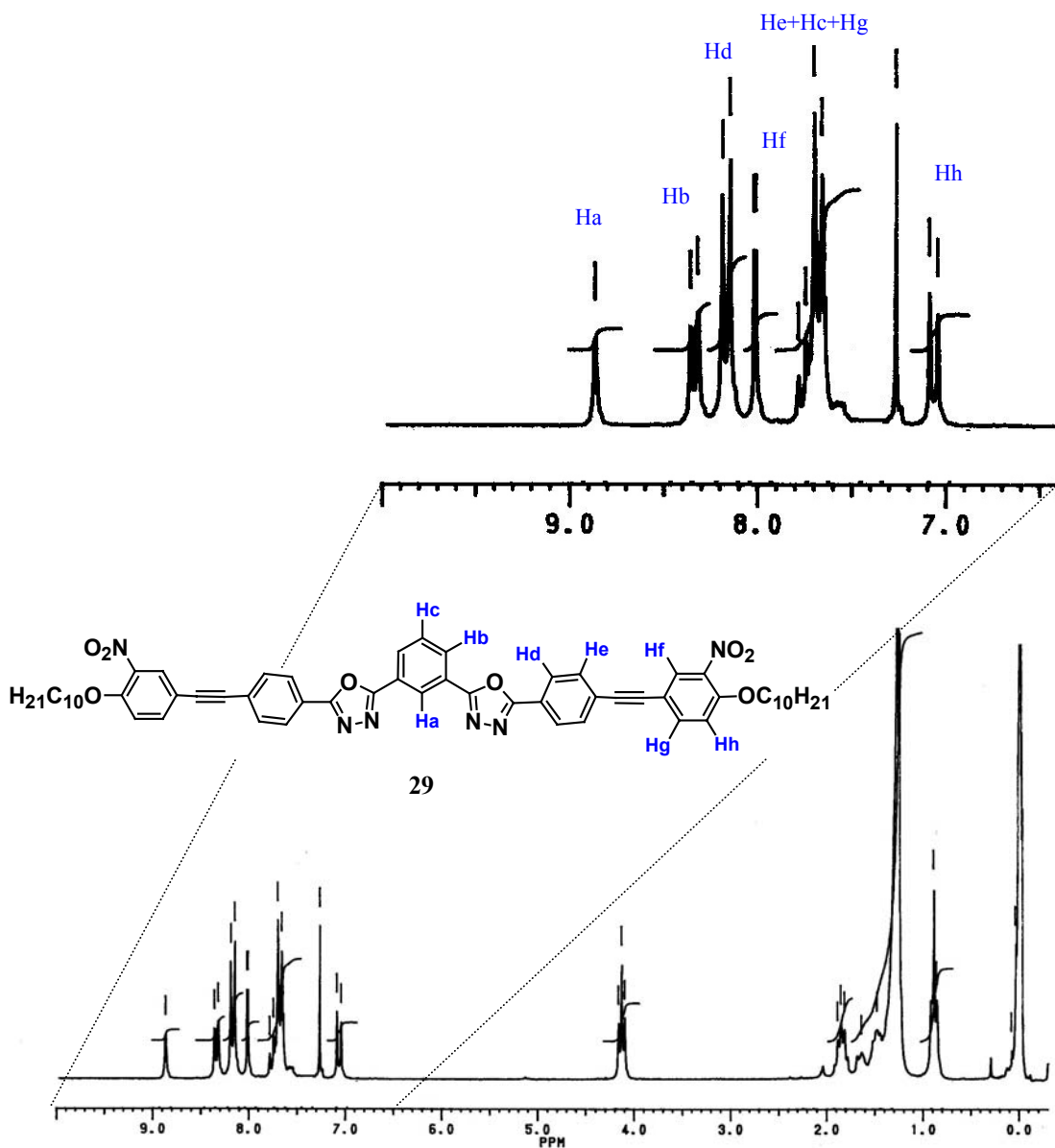


Figura 17. Espectro de RMN ^1H (200 MHz) de **29** em CDCl_3 , e ampliação do espectro na região dos hidrogênios aromáticos (acima). TMS como referência interna.

3.2 PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS

3.2.1. Compostos com dupla e tripla simetria (4, 5a-5c e 10).

Os dados fotofísicos obtidos (UV (λ_{abs}), fluorescência ($\lambda_{\text{em.}}$), rendimento quântico de fluorescência ($\Phi_{\text{Fluor.}}$) e tempo de decaimento de fluorescência (τ)) para estes compostos estão dispostos na tabela 4.

Tabela 4. Propriedades fotofísicas dos compostos **4**, **5a-5c** e **10**.

Composto	λ_{abs} (nm) ^a	$\lambda_{\text{em.}}$ (nm) ^a	$\Phi_{\text{Fluor.}}$ ^b	τ (ns)
4	305	366	0,0499	1,24
5a	316	376	0,4544	1,55
5b	317	376	0,4516	1,56
5c	317	378	0,5722	1,54
10	318	382	0,4360	τ_1 0,59 τ_2 8,68

^a solvente: clorofórmio. ^b relativo ao padrão bissulfato de quinina ($\Phi_{\text{Fluor.}} = 0,546$) em H_2SO_4 1N.

Os espectros de absorção no UV dos compostos **4**, **5a-5c** e **10** em solução de clorofórmio são apresentados na figura 18.

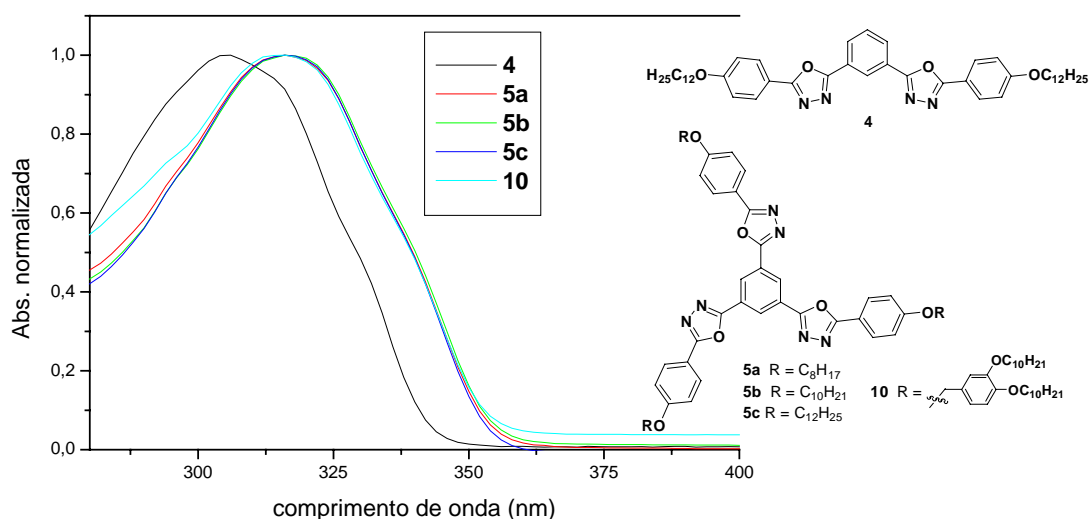


Figura 18. Espectros de absorção no UV normalizados dos compostos **4**, **5a-5c** e **10** em clorofórmio.

Estes compostos mostraram um intenso pico de absorção na região de 305 nm a 318 nm. A série com tripla simetria, **5a-5c** e **10**, apresentou espectros similares (~316 nm), uma vez que o cromóforo central é o mesmo. O composto **4**, com dupla simetria, apresentou espectro deslocado hipsocromicamente em relação aos outros (305 nm), por possuir um braço a menos de conjugação.

Os espectros de fluorescência destes compostos estão dispostos na figura 19. Foram obtidos em solução de clorofórmio, com excitação no comprimento de onda máximo de absorção. A emissão destes compostos está na região do azul, de 366 nm a 382 nm. Como nos espectros de absorção, os espectros de emissão para a série de tripla simetria **5a-5c** e **10**, também foram similares, em comprimentos de ondas máximo de emissão de 376 nm a 382 nm, enquanto que para o composto **4** a emissão máxima está em 366 nm, todos com deslocamento de Stokes na ordem de 60 nm.

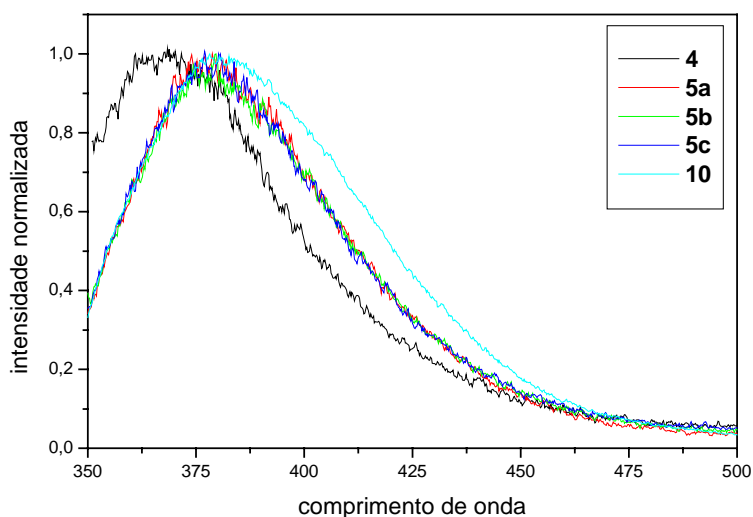


Figura 19. Espectros de fluorescência normalizados dos compostos **4**, **5a-5c** e **10** em clorofórmio.

Os rendimentos quânticos de fluorescência ($\Phi_{FL.}$) foram estimados por comparação com padrão bissulfato de quinina ($\Phi_{quinina} = 0,546$) em H_2SO_4 1 N, pela

razão entre as áreas abaixo da curva nos espectros de fluorescência sob mesmas condições experimentais ($\lambda_{\text{excitação}} = 340 \text{ nm}$. Absorbância em torno de 0,05), de acordo com a equação 1³⁵, onde η é o índice de refração do solvente usado, no padrão ($\eta_{\text{água}} = 1,33$) e nas amostras ($\eta_{\text{clorofórmio}} = 1,4467$), e B o coeficiente de correlação.

$$\Phi_{\text{FL}} = [\text{área}_{(\text{amostra})} / \text{área}_{(\text{padrão})}] \times [\text{Abs}_{(\text{padrão})} / \text{Abs}_{(\text{amostra})}] \times B \quad \text{Eq. 1}$$

$$B = \Phi_{\text{quinina}} \times [\eta_{\text{água}} / \eta_{\text{clorofórmio}}]^2$$

O composto **4** apresentou baixo rendimento quântico ($\Phi = 5 \%$), comparado com os compostos da série de tripla simetria. Isto se deve também ao fato de possuir uma unidade de feniloxadiazol a menos. Na figura 20, fica evidente esta grande diferença, comparando-se as intensidades de fluorescência obtidas nos espectros sob as mesmas condições experimentais.

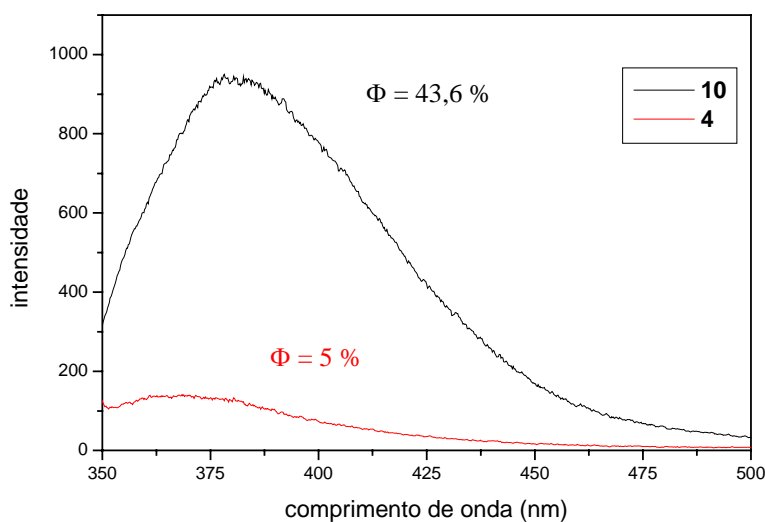


Figura 20. Espectros de fluorescência dos compostos **4** e **10** em clorofórmio obtidos sob mesmas condições experimentais ($\lambda_{\text{exc.}} = 340 \text{ nm}$, absorbância de 0,05).

A série dos compostos com três braços de conjugação, **5a-5c** e **10** apresentaram bons rendimentos quânticos de fluorescência, todos em torno de 45 %, exceto o obtido

para **5c** $\Phi = 57\%$ (tabela 4). Esta discrepância é devido à grande margem de erro acarretado pelo método (em torno de $\pm 10\%$)¹².

O tempo de decaimento de luminescência (τ) destes compostos está na ordem de nanosegundos (tabela 4), indicando que o fenômeno observado é um processo de fluorescência. O composto **4** apresentou decaimento mono-exponencial de fluorescência com tempo de vida de 1,24 ns. A série **5a-5c** apresentou decaimento mono-exponencial de fluorescência com tempos de vida praticamente idênticos, em torno de 1,55 ns, o que revela não haver influência do tamanho da cadeia alifática no tempo de vida de excitação do fluoróforo. Entretanto, o decaimento da molécula **10**, é bi-exponencial com $\tau_1 = 0,59$ ns e $\tau_2 = 8,68$ ns (Figura 21).

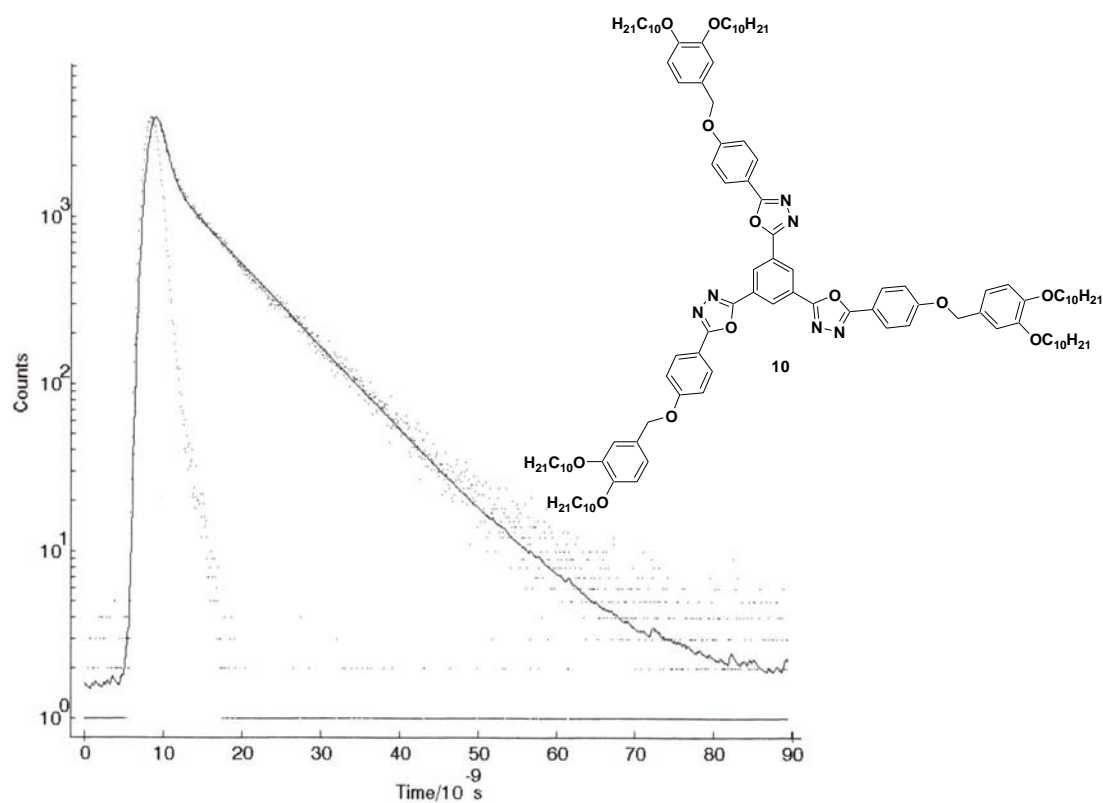
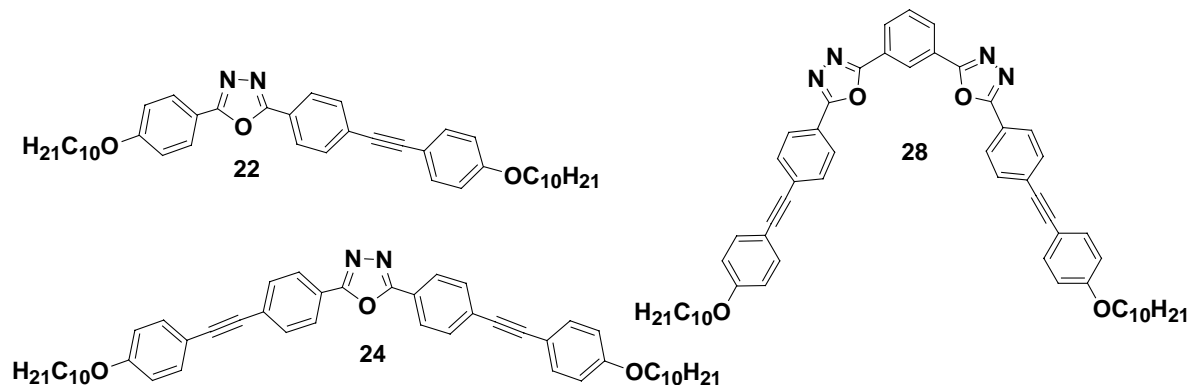


Figura 21. Decaimento de fluorescência para o composto **10** em solução de clorofórmio. $\tau_1 = 0,59$ ns e $\tau_2 = 8,68$ ns.

Com base nos dados obtidos, a luminescência é atribuída a processo de fluorescência entre orbitais $\pi - \pi^*$ em todos os casos.

3.2.2. Compostos do tipo bastão curvado com unidades acetilênicas (22, 24 e 28)



As propriedades fotofísicas (UV (λ_{abs}), fluorescência ($\lambda_{\text{em.}}$), rendimento quântico de fluorescência ($\Phi_{\text{Fluor.}}$), tempo de decaimento de fluorescência (τ) e anisotropia ($\langle r \rangle$) desta série estão dispostas na tabela 5.

Os espectros normalizados de absorção e fluorescência destes compostos, em solução de clorofórmio, são apresentados na figura 22.

Tabela 5. Propriedades fotofísicas dos compostos **22**, **24** e **28**.

Composto	λ_{abs} (nm) ^a [ϵ] ($\text{Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	$\lambda_{\text{em.}}$ (nm) ^a	$\Phi_{\text{Fluor.}}$ ^b	τ (ns)	$\langle r \rangle$ ^a
22	338 [39600]	395	0,804	0,83	0,13
24	353 [40630]	391 e 410	0,839	0,77	0,12
28	331 [82320]	403	0,706	0,95	0,06

^a solvente: clorofórmio. ^b relativo ao padrão bissulfato de quinina ($\Phi_{\text{Fluor.}} = 0,546$) em H_2SO_4 1N.

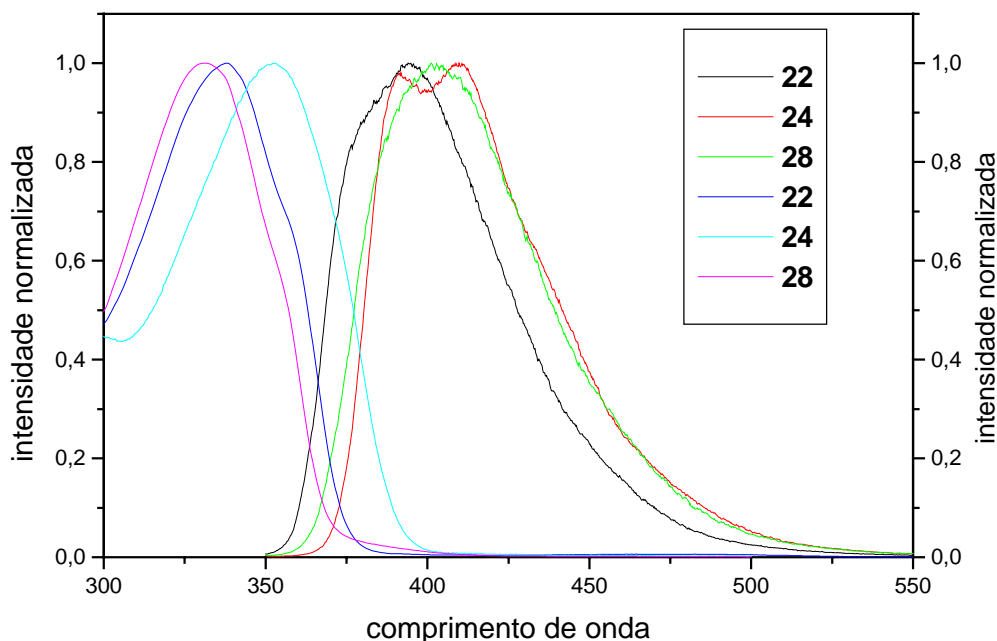


Figura 22. Espectros normalizados de absorção no UV (curvas à esquerda) e de fluorescência (curvas à direita) dos compostos **22**, **24** e **28**.

Esses compostos possuem comprimento de onda máximo de absorção entre 330 e 350 nm com alta absortividade molar e intensa emissão no azul. O composto **24** apresentou espectro estruturado com máximos em 391 e 410 nm, e os compostos **22** e **28** mostraram uma banda larga de emissão com máximo em 395 e 403 nm respectivamente. Os deslocamentos de Stokes foram da ordem de 60 nm para **22** e **24** e 70 nm para **28**. Todos apresentaram ótimos rendimentos quânticos de fluorescência, em torno de 70 a 84 %, calculado utilizando padrão bissulfato de quinina ($\Phi_{\text{Fluor.}} = 0,546$) em H_2SO_4 1 N, pela razão entre as áreas abaixo da curva nos espectros de fluorescência (Figura 23) sob mesmas condições experimentais ($\lambda_{\text{excitação}} = 340$ nm. Absorbância em torno de 0,06) de acordo com a equação 1.

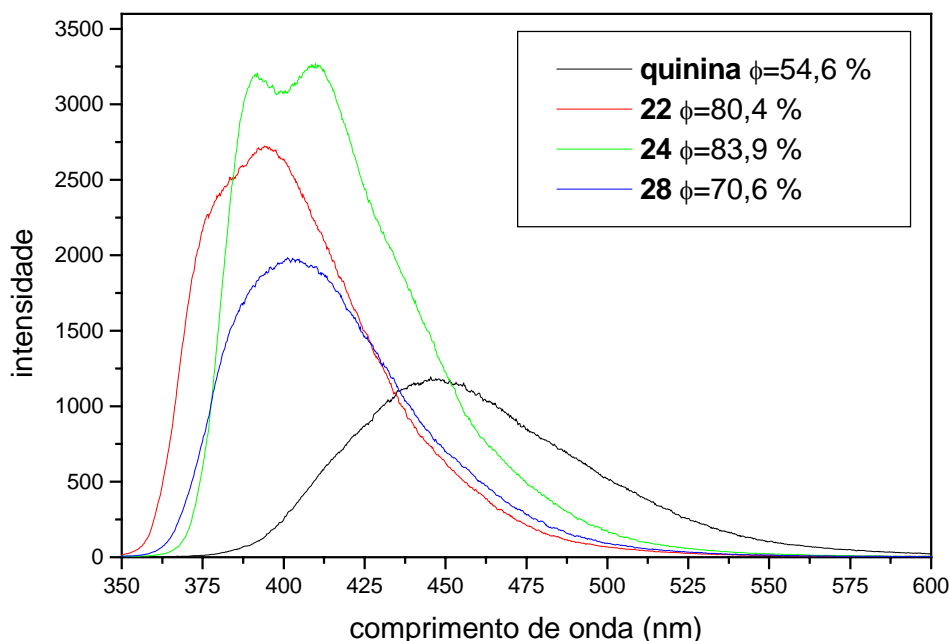


Figura 23. Espectros de fluorescência dos compostos **22**, **24** e **28** em clorofórmio e padrão bissulfato de quinina em H_2SO_4 1 N ($\lambda_{\text{exc.}} = 340$ nm, absorvância de 0,06).

Os tempos de decaimento de luminescência obtidos (τ) revelam que o processo observado é de fluorescência. Todos apresentaram decaimento mono-exponencial com seus tempos de vida bastante curtos (de 0,7 a 0,9 ns), ou seja, alto valor da constante de velocidade de emissão (Γ). Sendo assim, analisando as equações 2 e 3, as quais nos conduzem a uma relação entre rendimento quântico (Q) e tempo de decaimento (τ), os altos rendimentos quânticos de fluorescência obtidos mostram-se coerentes com os baixos tempos de decaimento desses compostos¹¹. (τ_0 é o tempo de vida intrínseco, ou seja, tempo de vida do fluoróforo na ausência de processos não radiativos).

$$\tau_0 = 1/\Gamma \quad \text{Eq. 2}$$

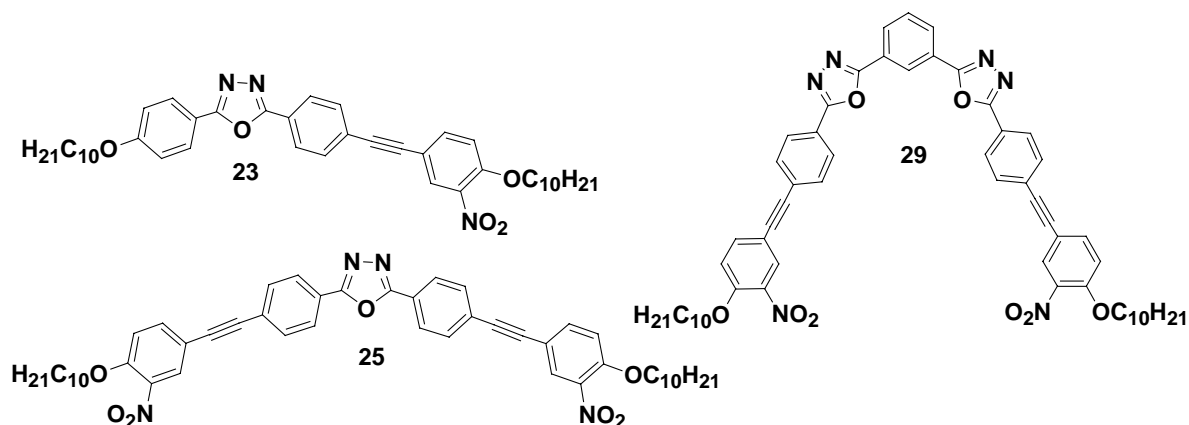
$$Q = \tau/\tau_0 \quad \text{Eq. 3}$$

A anisotropia de fluorescência ($\langle r \rangle$) foi medida utilizando a equação 4, onde I é a intensidade de fluorescência da emissão polarizada verticalmente (V) e horizontalmente (H), quando a amostra é excitada com luz polarizada verticalmente.

$$\langle r \rangle = (I_V - I_H)/(I_V + 2I_H) \quad \text{Eq. 4}$$

Os baixos valores encontrados para estes compostos (tabela 2) indicam baixa polarização das moléculas em solução, indicando uma elevada mobilidade molecular.

3.2.3. Compostos do tipo bastão curvado com unidades acetilênicas e grupo lateral nitro (23, 25 e 29).



A série contendo o grupo nitro lateral apresentou intensa absorção no UV, com absorvidade molar na ordem de 50000 a 110000 L cm⁻¹mol⁻¹ com comprimentos de onda máximos entre 331 e 338 nm (Tabela 6) e pobre emissão na região do azul em 385 nm, com valores de rendimento quântico de fluorescência muito baixos.

Tabela 6. Propriedades fotofísicas dos compostos **23**, **25** e **29**.

Composto	$\lambda_{\text{abs}} \text{ (nm)}^a$ $[\epsilon] \text{ (Lcm}^{-1}\text{mol}^{-1})$	$\lambda_{\text{em.}} \text{ (nm)}^a$	$\Phi_{\text{Fluor.}}^b$
23	332 [52200]	386	0,03
25	338 [73900]	385	0,014
29	331 [113300]	385	0,016

^a obtidos em clorofórmio. ^b relativo ao padrão bissulfato de quinina ($\Phi_{\text{Fluor.}} = 0,546$) em H₂SO₄ 1N.

Os baixos rendimentos quânticos observados se deve exclusivamente à presença do grupo nitro. Compostos aromáticos contendo grupos NO₂ em determinadas posições

exibem fraca fluorescência, primariamente como um resultado de altos valores da constante de velocidade para processos de decaimento não radiativos¹¹ (conversão interna). Com isso, a fraca emissão observada pode ser atribuída a da excitação $n - \pi^*$, suprimindo a emissão $\pi - \pi^*$ da conjugação dos anéis. Como exemplo visual deste fenômeno, os espectros de fluorescência, sob mesmas condições experimentais ($\lambda_{\text{exc.}} = 340$ nm, Abs. = 0,06), dos compostos análogos **22** (sem o grupo nitro) e **23** (com grupo nitro) (figura 24), mostram a grande diferença de intensidade de emissão entre eles e, por consequência, expressiva diferença no rendimento quântico (Φ).

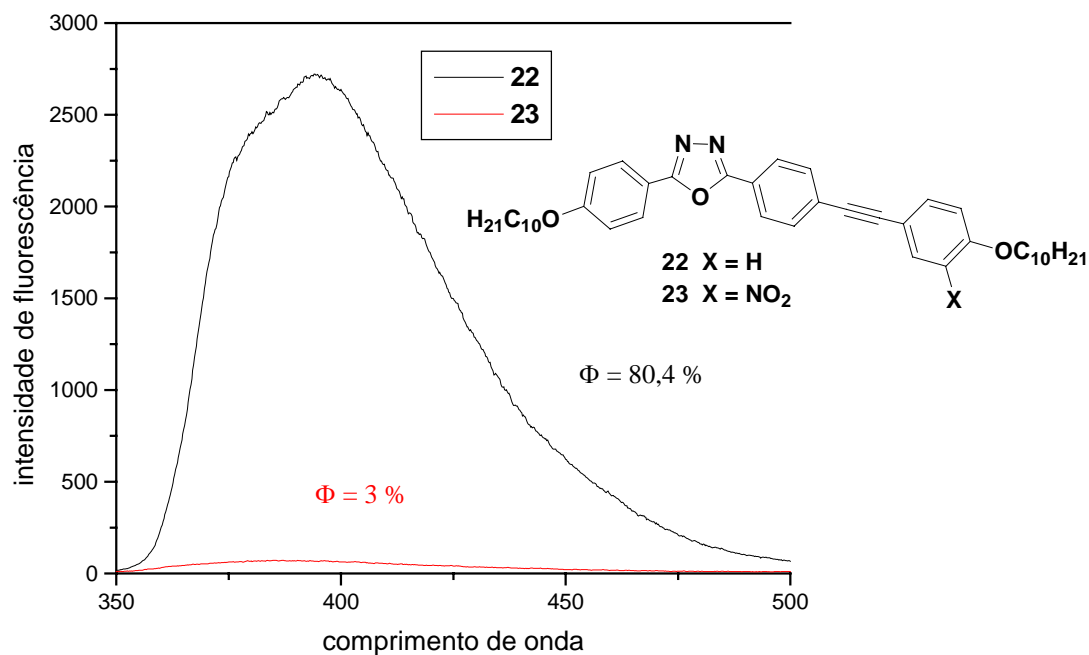
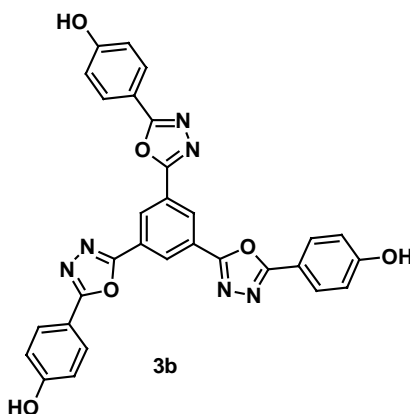


Figura 24. Espectros de fluorescência dos compostos **22** e **23** em clorofórmio, obtidos sob mesmas condições experimentais ($\lambda_{\text{exc.}} = 340$ nm, absorvância de 0,06).

3.3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

3.3.1. Compostos com dupla e tripla simetria (4, 5a-5c e 10).

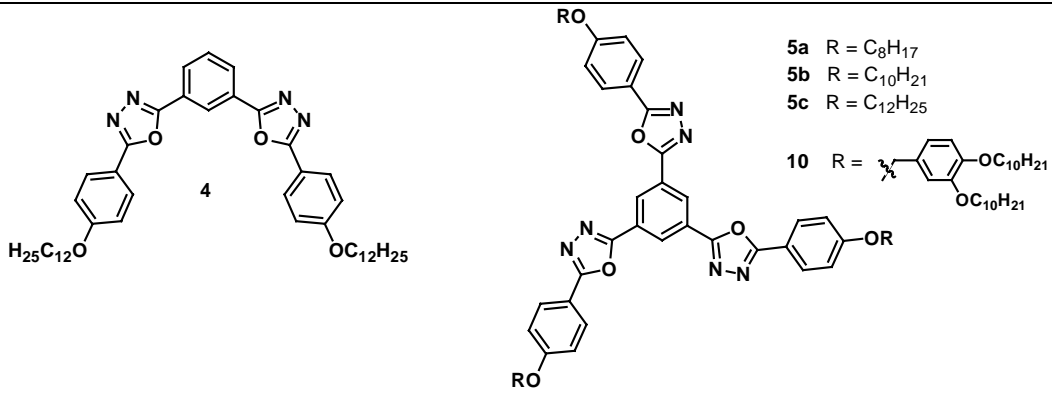
O trifenol **3b**, mesmo tratando-se de um composto intermediário, exibiu propriedades térmicas bastante interessantes que merecem ser relatadas. A análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) deste composto apresentou uma temperatura de transição vítrea bastante elevada de 233 °C e não é observada a fusão até sua temperatura de decomposição (464 °C), medida por análise termogravimétrica (TGA). O composto possui elevada insolubilidade em solventes orgânicos.



Todas essas características fazem deste material um promissor transportador orgânico de carga, com a possibilidade de obtenção de filmes amorfos transparentes, com habilidade de desenvolver camadas auto-associadas por ligações intermoleculares de hidrogênio, evitando assim a difusão entre camadas adjacentes, que é um dos fatores responsáveis pelo curto tempo de vida do aparelho^{18b}.

As transições térmicas dos compostos **4**, **5a**, **5b**, **5c** e **10** foram estudadas por DSC e microscopia óptica de luz polarizada, suas estabilidades térmicas foram avaliadas por TGA, e todos esses dados estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7. Propriedades térmicas dos compostos **4**, **5a** – **5c** e **10**.

				
Composto	Transições (°C) ^a			T _{dec.} (°C) ^b
	Cr	D _H	I	
4	• 143,8	--	•	452
5a	• 141,1	--	•	441
5b	• 136,1	--	•	445
5c	• 123,2	--	•	454
10	• 125,8	• 147,6	•	463

^a observadas no 2º aquecimento por DSC e microscopia de luz polarizada, 10 °C/min. ^b medidas por TGA. Cr = cristal; D_H = fase discótica hexagonal colunar; I = líquido isotrópico.

O composto **4**, de dupla simetria, e a série do tipo *starburst* de tripla simetria (**5a-5c**) não apresentaram mesomorfismo. O composto **10** exibiu fase líquido cristalina a 125,8 °C e transição para o líquido isotrópico a 147,6 °C. A mesofase foi caracterizada por observações no microscópio de luz polarizada apresentando textura típica de hexagonal colunar e elevada viscosidade (Figura 25).

A força diretora para a formação da fase discótica hexagonal está associada a interações do tipo centro-centro, mais efetivas que as interações braço-braço entre as moléculas vizinhas, levando a um estaqueamento colunar com arranjo hexagonal. As similaridades das texturas ópticas, observadas nas temperaturas acima e abaixo do ponto de fusão, são indicativos que a estrutura colunar é retida em baixa temperatura.

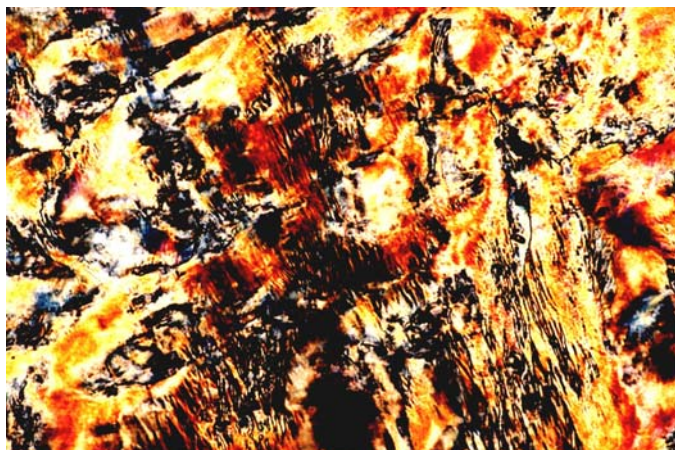


Figura 25. Fotomicrografia da textura hexagonal colunar exibida pelo composto **10**, $T = 142,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (66x).

3.3.2. Compostos do tipo bastão curvado com unidades acetilênicas (22 a 25).

A caracterização das propriedades mesomórficas destes compostos foram avaliadas pelas observações das texturas por microscopia óptica de luz polarizada e por DSC. A figura 26 apresenta as faixas de temperaturas nas quais os compostos **22** a **25** exibem características líquido cristalinas.

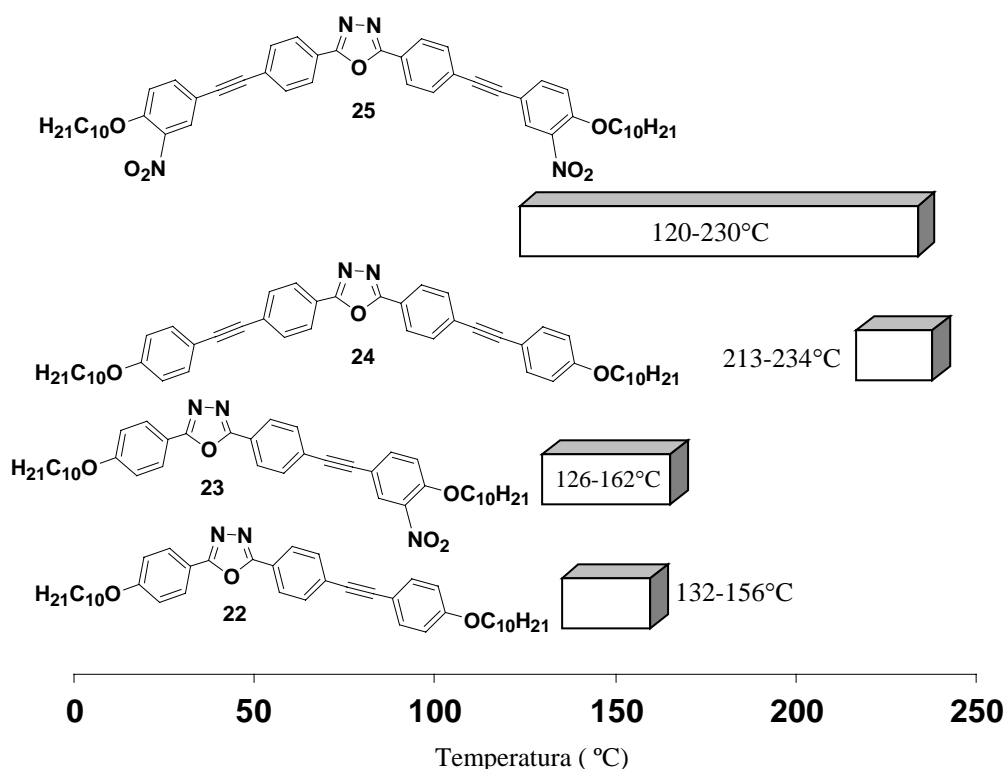


Figura 26. As faixas de temperaturas das mesofases exibidas pelos compostos **22** a **25** medidas por DSC e microscopia de luz polarizada.

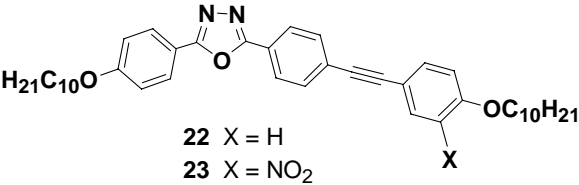
Os compostos contendo grupo lateral nitro apresentaram menores pontos de fusão e mesofases mais estáveis (maior faixa de temperatura) do que os análogos sem nitro, tendo o composto **25** uma larga faixa líquido cristalina (110 °C). De acordo com Osman³⁶, um substituinte conectado lateralmente ao centro rígido de um cristal líquido, aumentaria o volume de van der Waals da molécula. Como consequência, há um incremento na separação dos eixos longos de moléculas vizinhas por efeitos estéricos, o

que diminui a estabilidade térmica das mesofases. Este efeito geralmente é predominante sobre a polarização exercida pelo grupo lateral, que possibilitaria coesões entre as moléculas por dipolo-dipolo, aumentando a estabilidade térmica das mesofases.

Entretanto, no caso das moléculas sintetizadas neste trabalho, compostos com pequeno desvio na linearidade como **22** e **23**, e do tipo *boomerang* (calamíticos não-lineares) **24** e **25**, minimizam o efeito de aumento de volume de van der Waals provocado pelo grupo lateral^{19, 20e}, e, por sua vez, aumentam a polarizabilidade e polaridade da molécula estabilizando as mesofases.

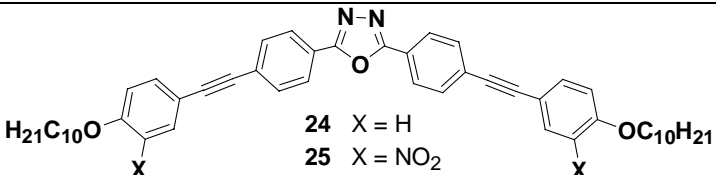
Este favorecimento de polarizabilidade concedido às moléculas com grupo nitro lateral, leva a estruturas mais organizadas na mesofase. Isto explica o fato destes compostos apresentarem mesofases do tipo esmélicas (SmA focal cônica e SmC) preferencialmente, ao contrário dos homólogos sem nitro que apresentaram principalmente mesofase nemática (Tabelas 8 e 9).

Tabela 8. Temperaturas e entalpia de transição para os compostos **22** e **23**.

 <div style="display: flex; justify-content: center; gap: 20px;"> <div> 22 X = H 23 X = NO₂ </div> <div style="text-align: center;"> X </div> </div>											
Composto		Transições (°C) ^a									
		[ΔH (KJmol ⁻¹)]									
		CrI		CrII		SmC		SmA		N	I
22	Aq.	•	116,1	•	131,6	--	--			•	156,3
			[7,92]		[23,1]						[0,67]
22	Resf.	•	105,0	•	125,8	•	(128,4)	--		•	152,2
			[-7,44]		[-19,3]		[-0,29]				[-0,66]
23	Aq.	•	60,2	•	126,5	•	152,6	•	161,9	--	•
			[21,4]		[22,3]		[largo]		[3,58]		
23	Resf.	•	57,1	•	111,2	•	150,9	•	152,6	--	•
			[-32,2]		[-24,4]		[largo]		[-2,93]		

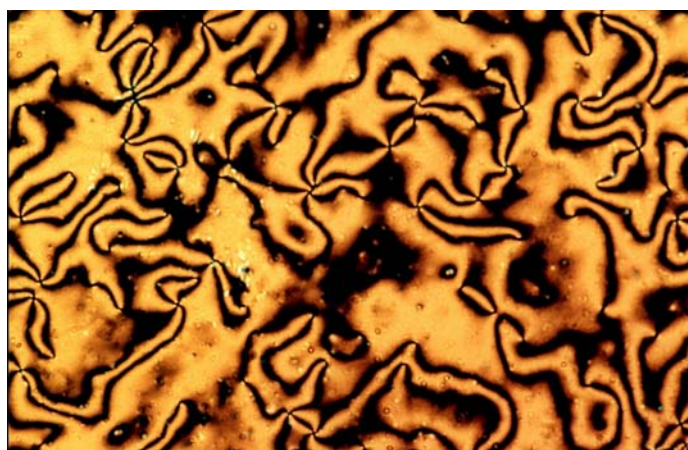
^a observadas por DSC e microscopia de luz polarizada, 10 °C/min. Cr = cristal; Sm = esmélica; N = nemático; I = líquido isotrópico.

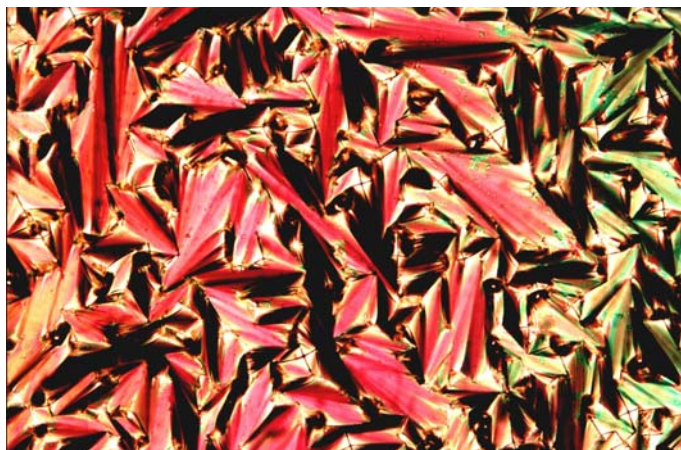
Tabela 9. Temperaturas e entalpia de transição para os compostos **24** e **25**.

<div style="text-align: center;">  <p>24 X = H 25 X = NO₂</p> </div>								
Composto		Transições (°C) ^a [ΔH (KJmol ⁻¹)]						
		Cr		SmC		SmA		N
24	Aq.	•	212,5 [51,8]	--		--		• 234,8 [0,79]
	Resf.	•	197,4 [-50,9]	--		--		• 232,5 [largo]
25	Aq.	•	119,9 [18,4]	•	146,6 [8,58]	•	230,2 [2,31]	--
	Resf.	•	<25,0	•	138,7 [-8,49]	•	222,3 [-2,12]	--

^a observadas por DSC e microscopia de luz polarizada, 10 °C/min. Cr = cristal; Sm = esmética; N = nemático; I = líquido isotrópico.

A identificação das mesofases foi realizada via microscopia óptica de luz polarizada por comparação das texturas observadas com as descritas na literatura. Algumas destas mesofases mais características são mostradas nas micrografias das figuras 27, 28 e 29.

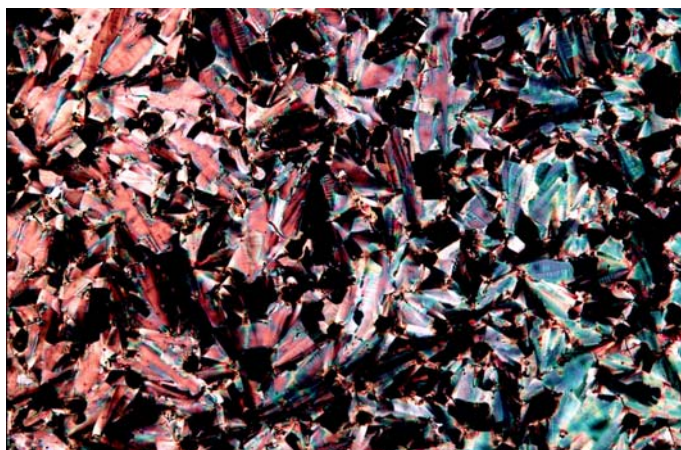
**Figura 27.** Fotomicrografia da textura *schlieren* da mesofase nemática exibida pelo composto **22**, T = 144,2 °C, (66x).



(a)



(b)



(c)

Figura 28. Micrografias das texturas das mesofases exibidas pelo composto **23**. a) focal cônica, SmA, $T = 151,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, (33x). b) transição SmA – SmC (note deformação dos cones), $T = 149,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, (33x). c) SmC, $T = 147,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, (33x).



Figura 29. Micrografia da textura (leques quebrados, “*fan broken-shaped*”) SmC exibida pelo composto **25**, $T = 133,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, (33x).

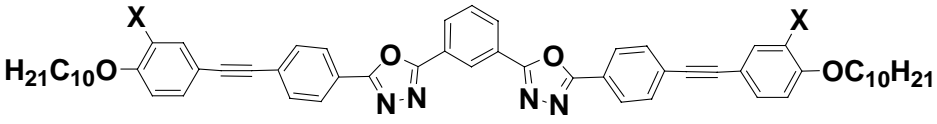
3.3.3. Compostos **28** e **29** derivados do ácido isoftálico.

As moléculas alvo derivadas do ácido isoftálico, **28** e **29**, apresentaram mesofases difíceis de serem identificadas devido suas elevadas temperaturas de transição, medidas por microscopia óptica e DSC, havendo decomposição do material antes do ponto de clareamento (passagem para o líquido isotrópico) (tabela 10).

Para o composto **28**, a análise do comportamento térmico foi possível até a temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesta temperatura o composto encontra-se ainda dentro da faixa de mesofase, e com o resfriamento é possível observar a cristalização a $248\text{ }^{\circ}\text{C}$, mesmo após duas varreduras (100 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, DSC). Aquecendo-se acima da temperatura de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, inicia-se o processo de decomposição do composto. Resfriando-se a partir de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, não foi possível observar a cristalização.

Para o composto **29**, o ponto de clareamento coincidiu com o início da decomposição, na temperatura de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. A diferença na temperatura e entalpia de cristalização com relação à de fusão, verificada por DSC, evidenciou este fenômeno (tabela 10).

Tabela 10. Temperaturas e entalpia de transição e estabilidade térmica para os compostos **28** e **29**.

 <div style="text-align: center;"> 28 X = H 29 X = NO₂ </div>						
Composto		Transições (°C) ^a [ΔH (KJmol ⁻¹)]			T _{dec.} (°C) ^b	
		Cr		SmX	I	
28	Aq.	•	258,5 [29,6]	•	294,9 °	300 - 500
	Resf.	•	248,3 [-27,1]			
29	Aq.	•	220,5 [23,1]	•	250,0 °	250 - 373
	Resf.	•	204,7 [-8,7]			

^a observadas por DSC e microscopia de luz polarizada, 10 °C/min. ^b Observadas por TGA. ° início do processo de decomposição da mesofase. Cr = cristal; SmX = mesofase esméctica não identificada; I = líquido isotrópico.

4. CONCLUSÕES

Moléculas-alvo com dupla e tripla simetria, derivadas dos ácidos isoftálico e 1,3,5-benzenotricarboxílico respectivamente, contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol, foram sintetizadas e caracterizadas. O composto **4** e os *starburst* **5a**, **5b** e **5c** não apresentaram mesomorfismo. Utilizando o 3,4-dihidroxibenzaldeído, derivado da vanilina, foi possível sintetizar o compostos **10** com seis longas cadeias alquílicas, a qual exibiu mesofase discótica hexagonal colunar. Todos estes compostos emitem no azul, possuindo bons rendimentos quânticos de fluorescência ($\Phi \sim 45 \%$), exceto o composto **4** que exibiu fraca luminescência ($\Phi \sim 5 \%$).

Cristais líquidos calamíticos não-lineares (bastão curvado), **22** e **24** (sem grupo lateral) e, **23** e **25** (com grupo lateral nitro), foram sintetizados e caracterizados. Também foram sintetizados cristais líquidos do tipo banana derivados do ácido isoftálico **28** (sem grupo lateral) e **29** (com grupo lateral nitro). Estas moléculas consistem de um centro derivado do 1,3,4 oxadiazol, conectado aos grupos terminais através de ligação tripla conjugada, via acoplamento cruzado catalisado por paládio (acoplamento de Sonogashira).

As propriedades fotofísicas foram medidas em solução de clorofórmio. Os compostos **22**, **24** e **28** apresentaram forte emissão no azul com excelentes rendimentos quânticos de fluorescência ($\Phi \sim 70 - 84 \%$). Entretanto, os homólogos **23**, **25** e **29** contendo grupo lateral nitro mostraram-se pobres fluoróforos com baixíssima eficiência quântica.

Apesar disto, os compostos **23** e **25** contendo o grupo nitro lateral apresentaram mesofases mais estáveis com maior grau de organização estrutural (SmA focal cônica e

SmC) enquanto que os compostos **22** e **24** exibiram preferencialmente mesofase nemática. As moléculas **28** e **29** exibiram mesofase a elevadas temperaturas, decompondo-se antes do ponto de clareamento.

Os compostos que tiveram propriedades fotoluminescentes satisfatórias em solução deverão, num futuro próximo, ser analisados na forma de filmes finos sólidos ou na temperatura de sua mesofase. A partir destes estudos, será possível a montagem do OLED para medir sua capacidade transportadora de elétrons e sua eficiência de eletroluminescência.

5. PARTE EXPERIMENTAL

Os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetros Brüker AC 200 (^1H : 200 MHz e ^{13}C : 50 MHz). Os deslocamentos químicos são dados em parte por milhão (ppm) relativos ao TMS (tetrametilsilano), padrão interno de referência. Espectros de IV foram registrados em pastilha de KBr ou filmes em Perkin-Elmer modelo 781. Análise elementar foi feita no analisador Perkin Elmer 2400.

As transições térmicas e texturas mesomórficas foram analisadas em um microscópio de luz polarizada Leitz Wetzlar Ortholux acoplado a uma placa de aquecimento controlado Mettler Toledo FP-82 e também por calorímetro diferencial de varredura PL DSC (IQ-UFRGS) e Shimadzu com um módulo DSC-50 (DQ-UFSC). As fotomicrografias das texturas mesomórficas foram registradas em um microscópio de luz polarizada Olympus B 202 equipado com placa de aquecimento digital Mettler Toledo FP 82 HT Hot Stage e uma câmara fotográfica Olympus PM30 com esposímetro digital.

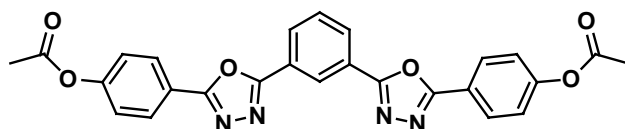
Espectros de absorção no UV foram realizados em espectrofotômetro Hitachi modelo UV 3000. Espectros de fluorescência foram registrados em espectrofotômetro Hitachi modelo F-4500 (IQ-USP). Decaimentos de fluorescência foram medidos pela técnica de contagem de fóton usando um espectrômetro Edinburgh CD-900 operando com lâmpada de flash de nanosegundos, preenchida com hidrogênio (IQ-USP).

Os reagentes e solventes usados nas sínteses foram adquiridos da Merck, Aldrich, Acros, Vetec e Nuclear, e foram usados sem prévia purificação. Tetrahidrofurano (THF) e éter dietílico foram secos por destilação sobre sódio/benzofenona. Piridina e trietilamina (TEA) foram secas por destilação sobre

hidreto de cálcio. Análises de cromatografia em camada delgada foram realizadas em placas de alumínio Merck 60F-254 com 0,2 mm de sílica-gel. Purificações por coluna cromatográfica foram feitas com sílica gel 60 Acros 60 – 200 mesh. 5-(4-Acetoxifenil)tetrazol (**1**)³⁷, 3,4-dihidroxibenzaldeído (**6**)³⁰, 4-etinil-1-deciloibenzeno (**20**)³⁸ e 4-etinil-2-nitro-1-deciloibenzeno (**21**)³⁸ foram sintetizados de acordo com os procedimentos descritos na literatura.

5.1 SÍNTESES

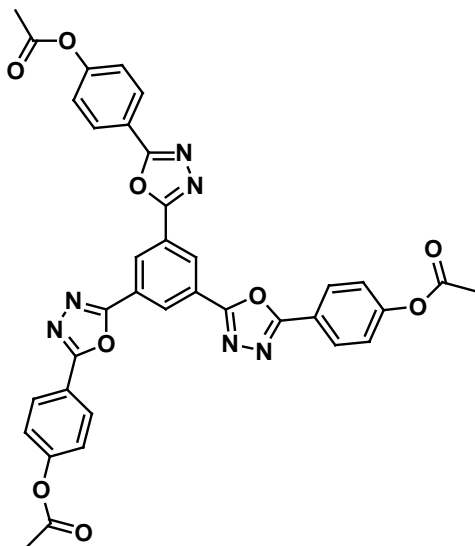
1,3-Bis-[5-(4-acetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**2a**)



Em um balão de 50 mL equipado com condensador e tubo com CaCl_2 , 1,03 g de ácido isoftálico (6,2 mmol) em 10 mL de cloreto de tionila foram refluxados por 4 h. O excesso de cloreto de tionila foi removido por destilação à pressão reduzida. Ao produto restante foram adicionado 5 mL de piridina e, então, 5-(4-acetoxifenil)tetrazol (**1**) (2,53 g, 12,4 mmol) dissolvido em 10 mL de piridina foi adicionado lentamente. A mistura foi refluxada até término da evolução de nitrogênio (após 2 horas). Esfriou-se a solução até temperatura ambiente e verteu-se em gelo/água (250 mL). O precipitado formado foi filtrado e lavado com água e etanol quente para fornecer 2,4 g (83 %) do produto como pó branco. P.f. 245 – 250 °C. IV (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 1759, 1607, 1554, 1193. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 8,86 (s, 1 H, Ar), 8,34 (d, 2 H, $J = 7,8$ Hz, Ar), 8,22 (d, 4 H, $J = 8,5$ Hz), 7,74 (t, 1 H, Ar), 7,32 (d, 4 H, $J = 8,5$ Hz, Ar), 2,36 (s, 6 H, CH_3COO). RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm): 169,55, 165,12, 164,36, 154,21, 130,79, 130,54, 129,20, 125,71, 123,27,

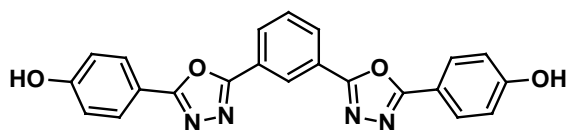
121,91, 21,85. Análise elementar: Calculado para $C_{26}H_{18}N_4O_2$: C, 64,73; H, 3,76; N, 11,61. Obtido: C, 64,61 ; H, 3,71; N, 11,36.

1,3,5-Tris-[5-(4-acetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (3a)



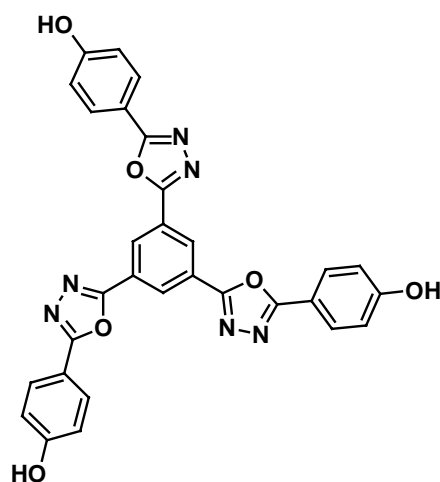
Seguindo o procedimento anterior usando ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (2,0 g, 7,53 mmol) e 5-(4-acetoxifenil)tetrazol (1) (4,61 g, 22,6 mmol). Similar purificação para o composto **2a** pelo aquecimento do precipitado em etanol, seguido por filtração a quente rendendo 4,23 g (82 %) do produto como um pó branco. P.f. 301 °C. IV (KBr, ν_{\max} cm^{-1}): 2999, 1757, 1607, 1491, 1195. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 9,04 (s, 3 H, Ar), 8,26 (d, 6 H, $J = 8,6$ Hz, Ar), 7,35 (d, 6 H, $J = 8,6$ Hz, Ar), 2,37 (s, 9 H, CH_3COO^-). RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm): 169,5, 165,5, 163,4, 154,3, 129,3, 127,9, 126,9, 123,3, 121,5, and 21,8. Análise elementar: Calculado para $C_{36}H_{24}N_6O_9$: C, 63,16; H, 3,53; N, 12,28. Obtido: C, 62,71; H, 3,63; N, 12,04.

1,3-Bis-[5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (2b)



Em um balão de 100 mL equipado com condensador, 1,3-Bis-[5-(4-acetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**2a**) (1 g, 2,07 mmol) foi suspenso em THF (50 mL) e MeOH (20 mL), então NaOH (0,25 g, 6,21 mmol) dissolvido em 5 mL de água foi adicionado. Após refluxo de 1,5 h, a mistura reacional foi resfriada e acidificada com HCl concentrado. Os solventes foram evaporados em rota-evaporador e 200 mL de água foram adicionados ao resíduo e a suspensão agitada à temperatura ambiente por 1 hora. O precipitado branco foi filtrado, lavado com água e seco. O rendimento foi de 0,67 g (81 %). P.f. > 300 °C. IV (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 3071 (larga), 1594, 1500, 1444. RMN ¹H (DMSO-d₆, ppm): 10,37 (*s*, 2 H, OH), 8,65 (*s*, 1 H, Ar), 8,29 (*d*, 2 H, *J* = 7,8 Hz, Ar), 8,00 (*d*, 4 H, *J* = 8,0 Hz, Ar), 7,84 (*t*, 1 H, *J* = 7,8 Hz, Ar), 6,99 (*d*, 4 H, *J* = 8,0 Hz, Ar). Análise elementar: Calculado para C₂₂H₁₄N₄O₄: C, 66,33; H, 3,54; N, 14,06. Obtido: C, 66,09, H, 3,62; N, 13,87.

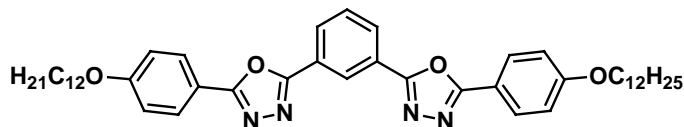
1,3,5-Tris-[5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**3b**)



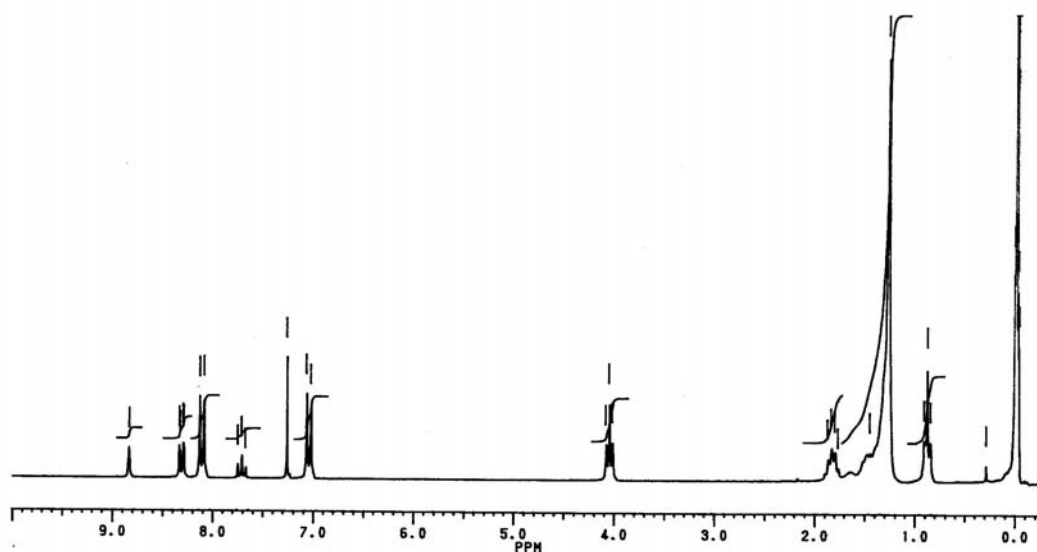
Foi sintetizado seguindo o procedimento anterior, usando 1,3,5-Tris-[5-(4-acetoxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**3a**) (2,0 g, 2,92 mmol) e 1,0 g (25 mmol) de NaOH com 3 h de refluxo. O rendimento foi de 1,36 g (84 %) de um pó branco. Não apresentou fusão. T_{dec.}: 464 °C. IV (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 3136 (larga), 1609, 1557, 1492,

1247. RMN ^1H (DMSO- d_6 , ppm): 10,54 (*s*, 3 H, O-H), 8,64 (*s*, 3 H, Ar), 7,96 (*d*, 6 H, $J = 8,3$ Hz, Ar), 6,98 (*d*, 6 H, $J = 8,3$ Hz, Ar). Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: C, 60.61; H, 3.73; N, 14.14. Obtido: C, 60.53; H, 3.73; N, 13.78.

1,3-Bis-[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (4)

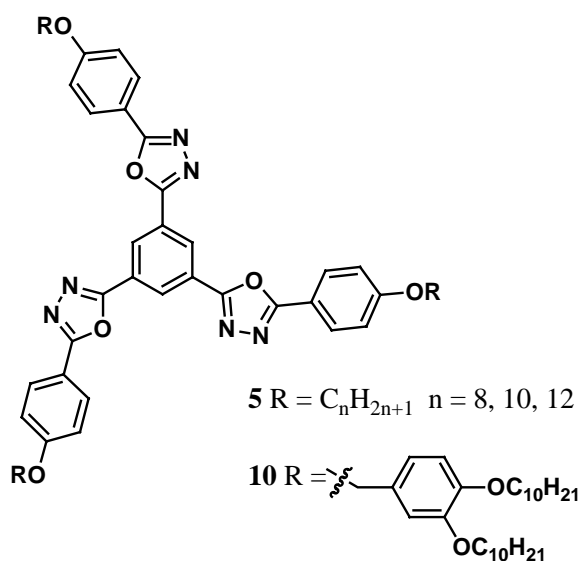


0,398 g (1 mmol) de 1,3-Bis-[5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**2b**), 0,83 g (6 mmol) de K_2CO_3 e quantidade catalítica de KI foram suspensos em 30 mL de DMF em um balão de duas bocas de 100 mL equipado com condensador e funil de adição. A mistura foi aquecida a 100 °C por 45 min. 1-Bromododecano (0,5 mL, 2,1 mmol) foi adicionado gota-a-gota e a mistura reacional foi aquecida a 100 °C por mais 20 h. Resfriou-se a temperatura ambiente e filtrou-se a mistura lavando com CH_2Cl_2 (100 mL). Esta solução foi lavada sucessivamente com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 5 % (2 x 50 mL), $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ (2 x 30 mL) e água (2 x 30 mL). As fases orgânicas foram reunidas, seca em Na_2SO_4 e concentrada sob pressão reduzida para fornecer 0,565 g do composto **4** como um sólido branco (77 %). IV (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 2919, 2850, 1610, 1494, 1467, 1255, 831. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 8,83 (*s*, 1 H, Ar), 8,31 (*dd*, 2 H, $J = 7,8$ e 1,4 Hz, Ar), 8,10 (*d*, 4 H, $J = 8,8$ Hz, Ar), 7,71 (*t*, 1 H, $J = 7,8$ Hz, Ar), 7,04 (*d*, 4 H, $J = 8,8$ Hz, Ar), 4,05 (*t*, 4 H, OCH_2), 1,8 (*m*, 4 H, OCH_2CH_2), 1,27 (*s*, 36 H, cadeia alifática CH_2), 0,88 (*t*, 6 H, CH_3). RMN ^{13}C (CDCl_3): 165,7, 163,8, 162,8, 130,6, 130,1, 129,5, 125,8, 125,4, 116,4, 115,7, 68,9, 32,6, 30,3, 30,0, 29,8, 26,7, 23,3, 14,8. Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{46}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_4$: C, 75,17; H, 8,50; N, 7,62. Obtido: C, 75,08; H, 8,18; N, 7,88.



Espectro de RMN ^1H de 1,3-Bis-[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**4**) em CDCl_3 . TMS como referência interna.

Procedimento geral para a série 5a-5c e 10:

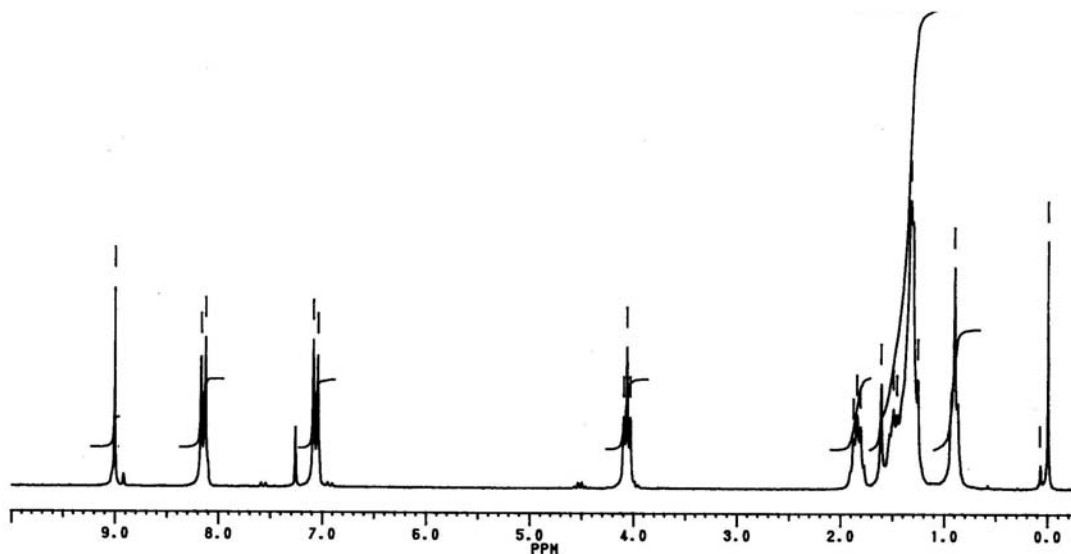


Em um balão de duas bocas de 100 mL equipado com condensador e funil de adição, 0,5 g (0,9 mmol) de 1,3,5-Tris-[5-(4-hidroxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**3b**), 1,12 g (8,1 mmol) de K_2CO_3 , quantidade catalítica de 18-coroa-6-éter em 35 mL de DMF foram aquecidos durante 30 min a 60 °C. O respectivo 1-bromoalcano (2,79 mmol) em 5 mL de DMF foi adicionado lentamente e a mistura foi mantida a 100 °C sob agitação por 30 h. Após esfriar à temperatura ambiente, a mistura foi vertida em

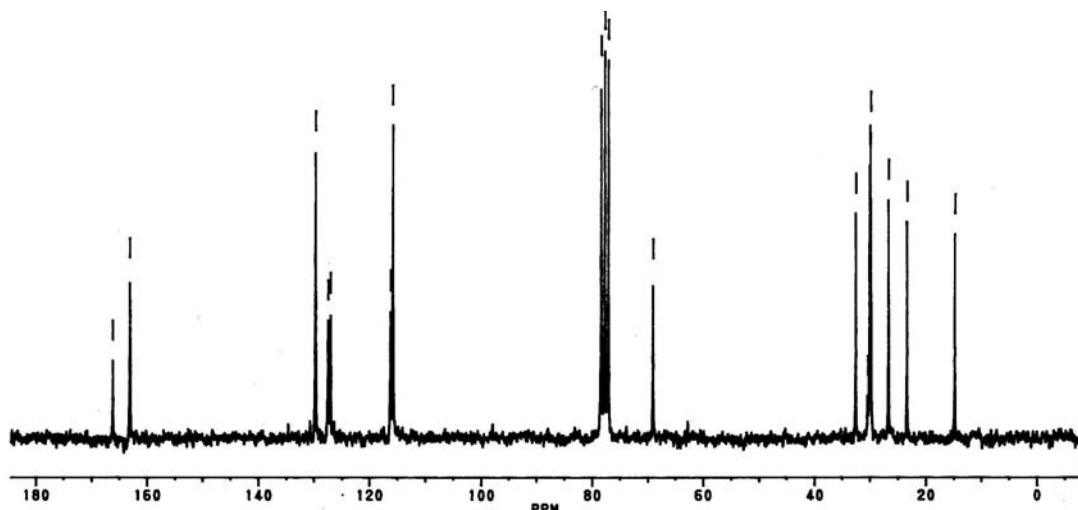
água (100 mL) e extraída com 100 mL de CHCl_3 . A fase orgânica foi concentrada a pressão reduzida para fornecer os produtos com pureza analítica.

1,3,5-Tris-[5-(4-octiloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (5a) $n = 8$

Rendimento: 0,570 g (71 %) pó branco. P.f. 141,1 °C. IV (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 2923, 2851, 1610, 1495, 1468, 1256, 1175. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 9,00 (*s*, 3 H, Ar), 8,15 (*d*, 6 H, $J = 8,7$ Hz, Ar), 7,07 (*d*, 6 H, $J = 8,8$ Hz, Ar), 4,06 (*t*, 6 H, CH_2O), 1,84 (*m*, 6 H, OCH_2CH_2), 1,33 (*sl*, 30 H, cadeia alifática CH_2), 0,90 (*sl*, 9 H, CH_3). RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm): 166,13, 163,07, 129,70, 127,43, 126,96, 116,18, 115,78, 69,05, 32,49, 30,37, 30,03, 29,92, 26,69, 23,34, 14,78.



Espectro de RMN ^1H de 1,3,5-Tris-[5-(4-octiloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**5a**) em CDCl_3 . TMS como referência interna.



Espectro de RMN ^{13}C de 1,3,5-Tris-[5-(4-octiloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**5a**) em CDCl_3 . TMS como referência interna.

1,3,5-Tris-[5-(4-deciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (5b**)** $n = 10$

Rendimento: 0,598 g (68 %) pó branco. P.f. 136,1 °C. IV (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 2923, 2852, 1611, 1495, 1256, 1174. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 9,00 (*s*, 3 H, Ar), 8,15 (*d*, 6 H, $J = 8,6$ Hz, Ar), 7,06 (*d*, 6 H, $J = 8,7$ Hz, Ar), 4,06 (*t*, 6 H, CH_2O), 1,84 (*m*, 6 H, OCH_2CH_2), 1,29 (*sl*, 42 H, cadeia alifática CH_2), 0,88 (*sl*, 9 H, CH_3). RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm): 166,21, 163,10, 129,75, 127,55, 127,03, 116,21, 115,82, 69,07, 32,60, 30,26, 30,03, 30,06, 29,84, 26,70, 23,38, 14,82. Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_6$: C, 73,59; H, 8,03; N, 8,58. Obtido: C, 74,08, H, 8,13; N, 8,36.

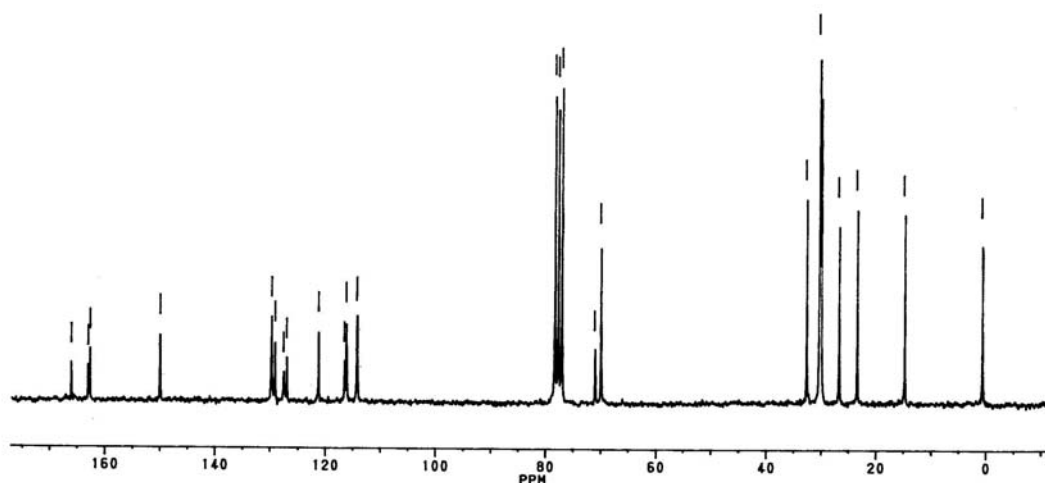
1,3,5-Tris-[5-(4-dodeciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (5c**)** $n = 12$

Rendimento: 0,704 g (74 %) pó branco. P.f. 124,8 °C. IV (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 2920, 2849, 1610, 1495, 1257, 1174, 834. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 8,95 (*s*, 3 H, Ar), 8,13 (*d*, 6 H, $J = 8,4$ Hz, Ar), 7,05 (*d*, 6 H, $J = 8,4$ Hz, Ar), 4,04 (*t*, 6 H, OCH_2), 1,81 (*m*, 6 H, OCH_2CH_2), 1,27 (*s*, 54 H, cadeia alifática CH_2), 0,88 (*t*, 9 H, CH_3). RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm): 166,1, 163,1, 129,7, 127,4, 126,9, 116,1, 115,7, 69,04, 32,60, 30,31,

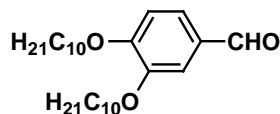
30,05, 29,82, 26,68, 23,37, 14,79. Análise elementar: Calculado para $C_{66}H_{90}N_6O_6$: C, 74,54; H, 8,53; N, 7,90. Obtido: C, 74,35; H, 8,63; N, 7,54.

1,3,5-Tris-{5-[4-(3,4-deciloxybenziloxi)-1,3,4-oxadiazol-2-il]}benzeno (10)

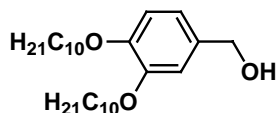
Rendimento: 0,820 g (52 %). Foi realizada coluna cromatográfica de uma pequena alíquota para obtenção de uma amostra com maior pureza para análise do mesomorfismo (eluentes: hexanos/acetato de etila 3:1 e CH_2Cl_2 /acetato de etila 1:1). IV (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 2922, 2851, 1610, 1496, 1252, 1174, 989. RMN 1H ($CDCl_3$, ppm): 9,03 (*s*, 3 H, Ar), 8,16 (*d*, 6 H, $J = 8,4$ Hz, Ar), 7,16 (*d*, 6 H, $J = 8,5$ Hz, Ar), 7,00 – 6,92 (*m*, 9 H, Ar), 5,07 (*sl*, 6 H, CH_2), 4,02 (*sl*, 12 H, CH_2), 1,83 – 1,79 (*m*, 12 H, CH_2), 1,27 (*sl*, cadeia alifática, CH_2), 0,88 (*sl*, 18 H, CH_3). RMN ^{13}C ($CDCl_3$, ppm): 166,12, 163,08, 162,71, 150,00, 129,77, 129,13, 127,55, 126,98, 121,28, 116,55, 116,20, 114,33, 114,23, 71,08, 70,01, 32,61, 30,31, 30,13, 30,06, 26,74, 23,38, 14,82. Análise elementar: Calculado para $C_{111}H_{156}N_6O_{12}$: C, 75,47; H, 8,90; N, 4,76. Obtido: C, 75,06; H, 9,12; N, 4,98.



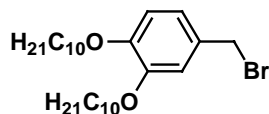
Espectro de RMN ^{13}C de 1,3,5-Tris-{5-[4-(3,4-deciloxybenziloxi)-1,3,4-oxadiazol-2-il]}benzeno (10) em $CDCl_3$. TMS como referência interna.

3,4-dideciloxybenzaldeído (7)

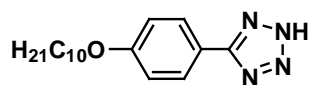
90 mL de butanona, em um balão de três bocas de 250 mL equipado com condensador e entrada/saída de gás inerte, foram desgaseificados pelo borbulhamento de Ar durante 1 h. Então, 4,11 g (29,78 mmol) de 3,4-dihidroxibenzenal (6), K_2CO_3 (16,58 g, 120 mmol) e 1-bromodecano (15,45 mL, 74,45 mmol) foram adicionados e a mistura refluxada sob atmosfera de Ar por 20 h. Após resfriar, a solução foi filtrada, concentrada restando um óleo que solidificou. Recristalização em MeOH forneceu um sólido branco. 7,86 g (63 %). P.f. 63,4 – 64,2 °C. IV (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 2920, 2850, 1681, 1591, 1465, 1274, 724.

Álcool 3,4-dideciloxybenzílico (8)

2,33 g (5,57 mmol) de 3,4-dideciloxybenzal (7) foram suspensos em 50 mL de MeOH em um balão de 250 mL equipado com condensador. Sob agitação, 0,162 g (4,28 mmol) de $NaBH_4$ foi adicionado de uma só vez, e o sistema foi refluxado por 40 min. O sistema foi resfriado sobre banho de gelo e HCl 5 % foi adicionado até pH levemente ácido. Houve precipitação imediata de um sólido branco, o qual foi filtrado e lavado com bastante água. Recristalização em MeOH rendeu 2,3 g (98 %) de um pó branco. P. f. 41,3 – 44,8 °C. IV (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 3389 (larga), 2920, 2851, 1518, 1261, 1139.

Brometo de 3,4-dideciloxybenzila (9)

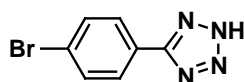
Em um balão de 3 bocas previamente flambado com Ar, 2,0 g de álcool 3,4-dideciloxybenzílico **8** (4,76 mmol) foram dissolvidos em 40 mL de éter dietílico. A solução foi resfriada sobre banho de gelo, e adicionou-se gota a gota 0,23 mL (2,38 mmol) de PBr_3 . Após adição, a mistura foi agitada a temperatura ambiente por 1 h. sobre atmosfera de Ar. Sobre novo banho de gelo, 2 mL de MeOH foram adicionados cuidadosamente, seguidos por mais 40 mL de água. As fases foram separadas, sendo a fase orgânica lavada com água (2 x 40 mL) e NaHCO_3 (1 x 40 mL). A fase etérea foi seca sob Na_2SO_4 , concentrada em rota-evaporador para render um sólido branco puro (1,71 g, 75 %). P. f. 55 – 59 °C. IV (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 2920, 2849, 1519, 1466, 1272. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 6,90 – 6,77 (*m*, 3 H, Ar), 4,02 – 3,95 (dois tripletos sobrepostos, 4 H, CH_2O), 1,80 (*m*, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1,27 (*sl*, cadeia alifática CH_2), 0,88 (*t*, 6 H, CH_3).

5-(4-Deciloxifenil)tetrazol (11)

Em um balão de 500 mL equipado com condensador, uma mistura de 24,0 g (92,57 mmol) de 4-deciloxybenzonitrila, 18,04 g (277,5 mmol) de azoteto de sódio e 14,84 g (277,5 mmol) de cloreto de amônio em 100 mL de DMF foi mantida sob agitação magnética a 100 °C por 12 h. A mistura reacional foi esfriada à temperatura ambiente, vertida em gelo/água (400 mL) e acidificada com HCl 6N (**CAUIDADO: evolução de ácido hidrazóico!**). O precipitado formado foi isolado por filtração, lavado

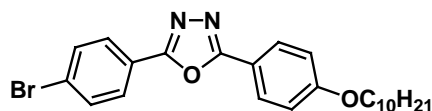
diversas vezes com água e recristalizado em EtOH/H₂O para fornecer o produto. (23,1 g, 83 %). P.f. 154,9-155,0 °C. Análise elementar: Calculado para C₁₇H₂₆N₄O: C, 67,52; H, 8,67; N, 18,53. Obtido: C, 67,91; H, 8,66; N, 19,09.

5-(4-Bromofenil)tetrazol (12)



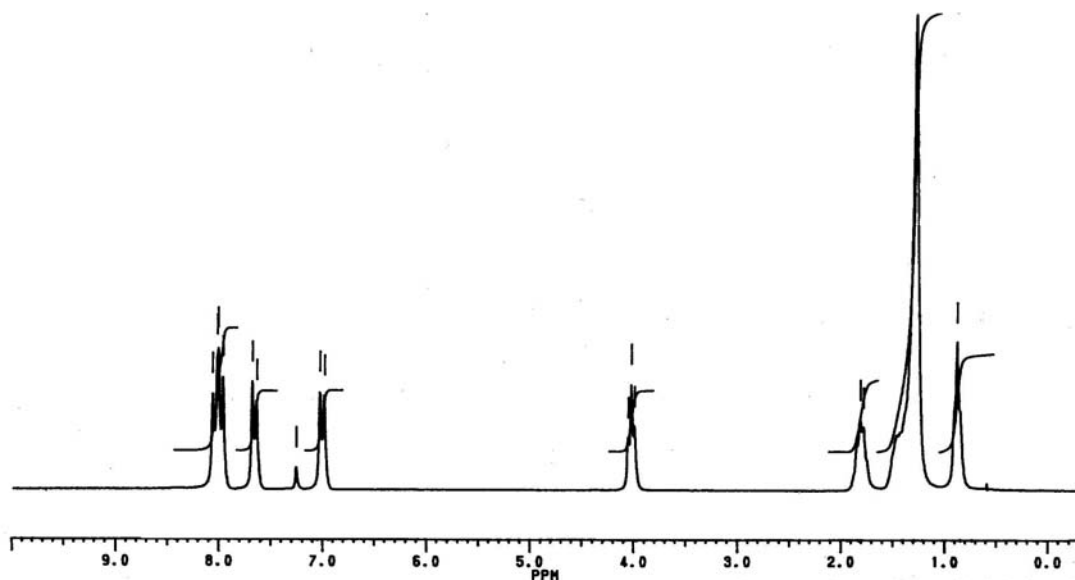
O mesmo procedimento anterior usando 10,0 g (55 mmol) de 4-bromobenzonitrila, 10,72 g (165 mmol) de azoteto de sódio e 8,82 g (165 mmol) de cloreto de amônio. Rendimento: 12,1 g (98 %). P.f. 260,6-261,0 °C. Análise elementar: Calculado para C₇H₅BrN₄: C, 37,36; H, 2,24; N, 24,9. Obtido: C, 37,25; H, 2,23; N, 24,43.

2-(4-Bromofenil)-5-(4-deciloifenil)-1,3,4-oxadiazol (13)



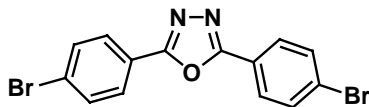
Ácido 4-bromobenzoico (2,0 g, 9,9 mmol) em cloreto de tionila (10 mL) foi refluxado overnight. O excesso de cloreto de tionila foi destilado sob pressão reduzida. Então, 30 mL de piridina e 2,72 g (9,0 mmol) de 5-(4-deciloifenil)tetrazol (**11**) foram adicionados ao balão da reação, contendo o cloreto de 4-bromobenzoíla. Esta mistura foi refluxada por 18 h, resfriada à temperatura ambiente e vertida em gelo/água (200 mL). O precipitado formado foi filtrado e purificado por recristalização em EtOH. Rendimento: 2,8 g (68 %) de um pó branco. P.f. 106,3 °C, N 120,4 °C, I. IV (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 2919, 2850, 1607, 1473, 1249, 1011, 834, 734. RMN ¹H (CDCl₃, ppm): 8,03 (*d*, 2 H, *J* = 9,01 Hz, Ar), 7,97 (*d*, 2 H, *J* = 8,79 Hz, Ar), 7,65 (*d*, 2 H, *J* = 8,24 Hz, Ar),

7,00 (*d*, 2 H, $J = 8,5$ Hz, Ar), 4,02 (*t*, 2 H, CH₂O), 1,8 (*m*, 2 H, OCH₂CH₂), 1,27 (*sl*, 14 H, cadeia alifática, CH₂) e 0,88 (*t*, 3 H, CH₃). Análise elementar: Calculado para C₂₄H₂₉BrN₂O₂: C, 63,02; H, 6,39; N, 6,12. Obtido: C, 63,18; H, 6,45; N, 6,04.



Espectro de RMN ¹H de 2-(4-Bromofenil)-5-(4-deciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**13**) em CDCl₃. TMS como referência interna.

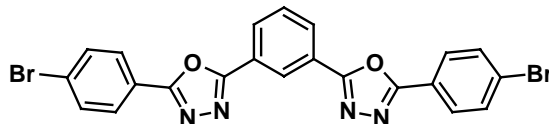
2,5-Bis(4-bromofenil)-1,3,4-oxadiazol (**14**)



O cloreto de 4-bromobenzoíla foi preparado seguindo o procedimento acima. Ao balão da reação contendo o cloreto do ácido foram adicionados 30 mL de piridina e 2,0 g (8,9 mmol) de 5-(4-bromofenil)tetrazol (**12**) e a mistura foi refluxada por 12 h. Ao resfriar à temperatura ambiente, houve formação de precipitado. Este foi filtrado e lavado com água e EtOH para render 3,1 g (91 %) do produto como agulhas brancas. P.f. 256,0-257,2 °C. IV (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 1598, 1474, 1071, 1005, 833, 734. RMN ¹H (CDCl₃, ppm): 8,00 (*d*, 4H, $J = 8,5$ Hz, Ar), 7,68 (*d*, 4H, $J = 8,5$ Hz, Ar). Análise

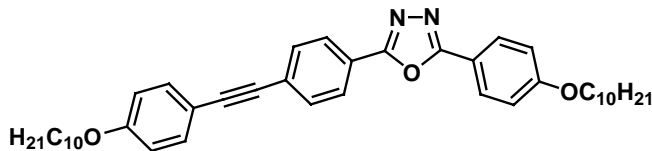
elementar: Calculado para $C_{14}H_8Br_2N_2O$: C, 44,25; H, 2,12; N, 7,37. Obtido: C, 44,02; H, 2,11; N, 7,23.

1,3-Bis-[5-(4-bromofenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (15)



Cloreto do ácido isoftálico foi preparado conforme descrito para a síntese do composto **2a** usando 2,0 g, 12,04 (mmol) de ácido isoftálico. Ao balão contendo o cloreto do ácido isoftálico foi adicionado 30 mL de piridina e 5,95 g (26,49 mmol) de 5-(4-bromofenil)tetrazol (**12**). A mistura foi refluxada por 2 dias. O precipitado, formado ao resfriar à temperatura ambiente, foi filtrado, lavado com água e EtOH quente para fornecer 5,8 g (92 %) de **15** como um pó branco. P.f. 293,4 – 294,0 °C. IV (KBr, ν_{\max} cm^{-1}): 1597, 1545, 1473, 1250, 1072, 1004, 836, 729. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 8,88 (s, 1 H, Ar), 8,36 (dd, 2 H, $J = 7,8$ e 1,6 Hz, Ar), 8,07 (d, 4 H, $J = 8,5$ Hz, Ar), 7,73 (m, 5 H, Ar). Análise elementar: Calculado para $C_{22}H_{12}Br_2N_4O_2$: C, 50,41; H, 2,31; N, 10,69. Obtido: C, 50,40; H, 2,17; N, 10,40.

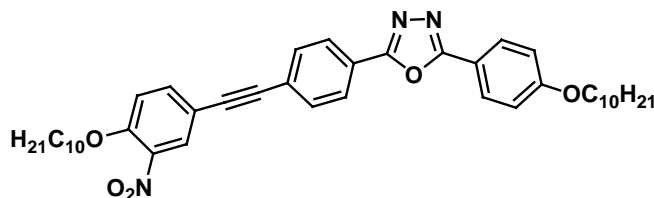
2-(4-Deciloxifenil)-5-[4-(4-deciloxifeniletinil)-fenil]-1,3,4-oxadiazol (22)



Para um balão de três bocas equipado com condensador, sob atmosfera de Ar, uma mistura de 0,5 g (1,09 mmol) de 2-(4-bromofenil)-5-(4-deciloxifenil)-1,3,4-oxadiazol (**13**), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (70 mg, 0,1 mmol), CuI (9,5 mg, 0,05 mmol) e TPP (26,2 mg, 0,1 mmol) em TEA (25 mL) foi agitada sob refluxo por 45 min. Então, 4-etinil-1-

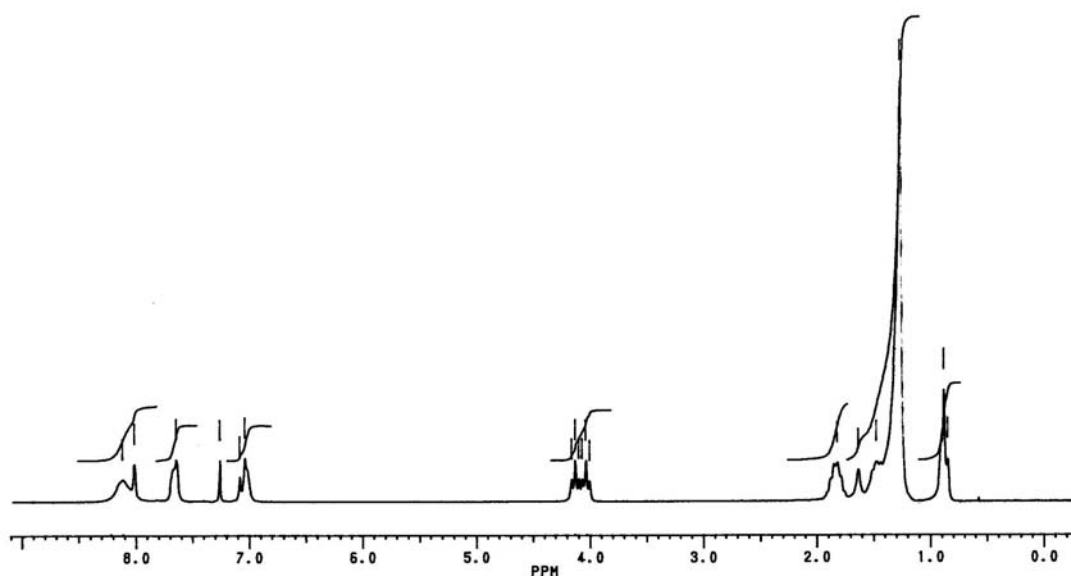
deciloxibenzeno (**20**) (0,309 g, 1,2 mmol) dissolvido em 5 mL de TEA foi adicionado gota a gota ao meio reacional, sob agitação. Permitiu-se a mistura refluxar por mais 2,5 h., resfriar à temperatura ambiente e filtrou-se sobre celite lavando com THF (80 mL). Os solventes foram evaporados e o resíduo recristalizado em EtOH para fornecer um pó rosa (0,338 g, 49 %). IV (KBr, ν_{\max} cm^{-1}): 2920, 2848, 2209, 1606, 1503, 1464, 1247, 836. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 8,08 (*d*, 2H, $J = 8,2$ Hz, Ar), 8,05 (*d*, 2H, $J = 8,6$ Hz, Ar), 7,63 (*d*, 2 H, $J = 8,3$ Hz, Ar), 7,47 (*d*, 2 H, $J = 8,6$ Hz, Ar), 7,01 (*d*, 2 H, $J = 8,7$ Hz, Ar), 6,87 (*d*, 2 H, $J = 8,7$ Hz, Ar), 4,0 (*m*, 4 H, CH_2O), 1,78 (*m*, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1,27 (*sl*, 28 H, cadeia alifática CH_2), 0,88 (*t*, 6 H, CH_3). RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm): 162,67, 160,28, 133,87, 132,60, 129,33, 127,67, 127,31, 123,71, 116,72, 115,27, 93,28, 88,10, 68,95, 68,77, 32,57, 30,23, 29,83, 26,67, 23,35, 14,79. Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{42}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_3$, C, 79,46; H, 8,57; N, 4,41; Obtido: C, 79,24; H, 8,36; N, 4,30.

2-[4-(4-Deciloxi-3-nitrofeniletinil)-fenil]-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-oxadiazol (**23**)

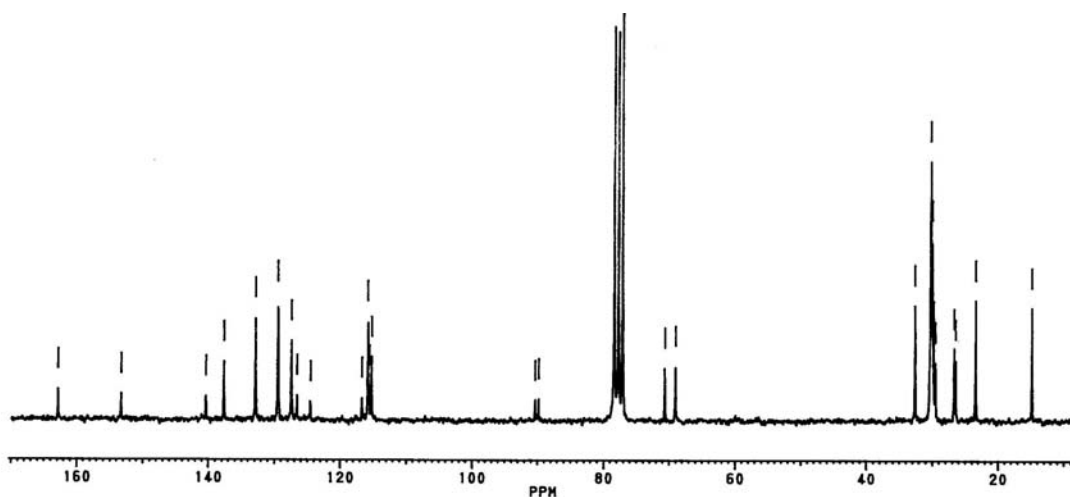


Foi preparado seguindo o procedimento descrito acima usando 0,432 g (0,945 mmol) de 2-(4-bromofenil)-5-(4-deciloxyfenil)-1,3,4-oxadiazol (**13**) e 0,315 g (1,04 mmol) de 4-etinil-2-nitro-1-deciloxybenzeno (**21**). O sólido obtido foi recristalizado em EtOH fornecendo um pó magenta (0,331 g, 52%). IV (KBr, ν_{\max} cm^{-1}): 2920, 2847, 1610, 1530, 1494, 1465, 1346, 1249, 1168, 834. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 8,12 – 8,01 (*m*, 5 H, Ar), 7,64 (*sl*, 3 H, Ar), 7,08 – 7,04 (*m*, 3 H, Ar), 4,13 (*t*, 2 H, CH_2O), 4,03 (*t*, 2 H, CH_2O), 1,81 (*m*, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1,27 (*sl*, 28 H, cadeia alifática CH_2), 0,88 (*t*, 6 H,

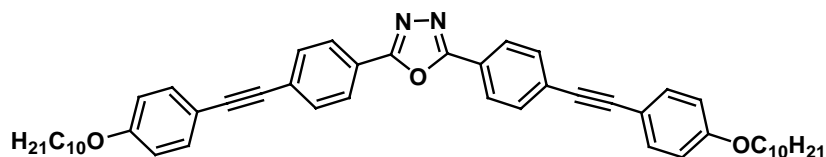
CH₃). RMN ¹³C (CDCl₃, ppm): 162,78, 153,26, 140,33, 137,64, 132,82, 129,43, 127,42, 126,55, 124,48, 116,64, 115,71, 115,52, 115,15, 90,34, 89,80, 70,63, 69,00, 32,60, 30,25, 30,04, 29,82, 29,54, 26,68, 26,49, 23,38 e 14,82. Análise elementar: Calculado para C₄₂H₅₃N₃O₅. C, 74,20; H, 7,86; N, 6,18; Obtido: C, 74,69; H, 8,16; N, 5,81.



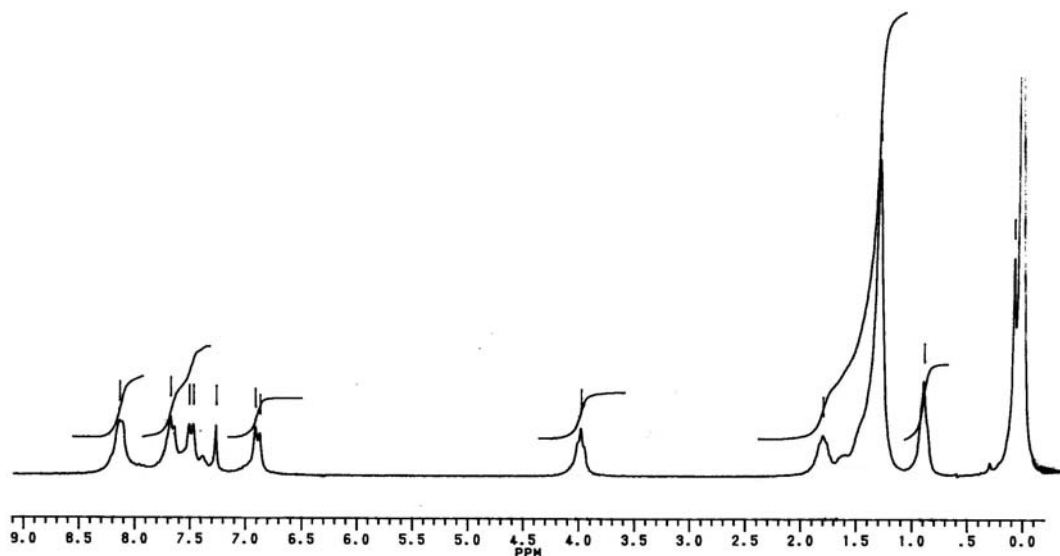
Espectro de RMN ¹H de 2-[4-(4-Deciloxi-3-nitrofeniletinil)-fenil]-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-oxadiazol (**23**) em CDCl₃. TMS como referência interna.



Espectro de RMN ¹³C de 2-[4-(4-Deciloxi-3-nitrofeniletinil)-fenil]-5-(4-deciloxi-fenil)-1,3,4-oxadiazol (**23**) em CDCl₃. TMS como referência interna.

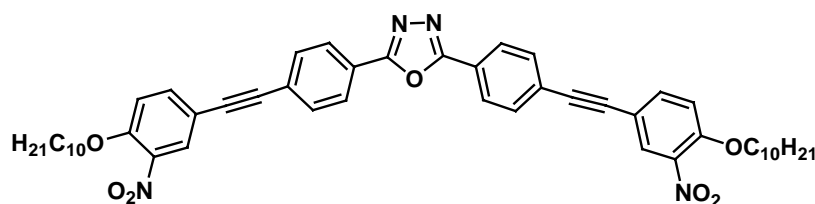
2,5-Bis-[4-(4-deciloifenil)etil]-1,3,4-oxadiazol (24)

Uma mistura de 1-deciloxi-4-iodobenzeno (**18**) (0,662 g, 1,84 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (70 mg, 0,1 mmol), CuI (19 mg, 0,1 mmol) em THF (8 mL) e TEA (20 mL) foi desgaseificada pelo rápido borbulhamento de Ar dentro da solução por 20 min. Então, 2,5-Bis-(4-etinilfenil)-1,3,4-oxadiazol (**26**) (0,250 g, 0,92 mmol) foi adicionado e a mistura foi agitada a temperatura ambiente, sobre borbulhamento de gás inerte, por 4 h. O precipitado foi filtrado lavando com pouco THF (5 mL). O resíduo, um pó laranja, foi lavado com bastante água, e recristalizado em THF/EtOH para fornecer 0,236 g (35 %) de um sólido amarelo pálido. IV (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 2919, 2851, 2211, 1600, 1508, 1470, 1282, 1249, 1020, 841. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 8,10 (*sl*, 4 H, Ar), 7,68 – 7,47 (*m*, 8 H, Ar), 6,91 (*sl*, 4 H, Ar), 3,98 (*sl*, 4 H, CH_2O), 1,79 – 1,28 (*m*, 32 H, cadeia alifática CH_2), 0,88 (*t*, 6 H, CH_3). RMN ^{13}C (CDCl_3 , ppm): 164,98, 160,30, 133,88, 132,64, 129,07, 127,48, 123,35, 115,27, 93,59, 88,30, 68,76, 32,54, 30,21, 26,65, 23,34, 14,77. Análise elementar: Calculado para $\text{C}_{50}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 81,71; H, 7,95; N, 3,81. Obtido: C, 81,72; H, 7,89; N, 4,06.



Espectro de RMN ^1H de 2,5-Bis-[4-(4-deciloxiifeniletinil)-fenil]-1,3,4-oxadiazol (**24**) em CDCl_3 . TMS como referência interna.

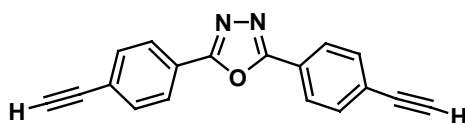
2,5-Bis-[4-(4-deciloxi-3-nitrofeniletinil)-fenil]-1,3,4-oxadiazol (**25**)



Uma mistura de 4-bromo-1-deciloxi-2-nitrobenzeno (**19**) (1,365 g, 3,81 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (14 mg, 0,02 mmol), CuI (1,9 mg, 0,01 mmol) e TPP (5,2 mg, 0,02 mmol) em TEA (30 mL) foi refluxada sob atmosfera de Ar por 40 min. Então, 2,5-Bis-(4-etinilfenil)-1,3,4-oxadiazol (**26**) (0,513 g, 1,9 mmol) foi adicionado e a mistura refluxada overnight. Após este período, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente, filtrado sobre celite e lavado com CHCl_3 (150 mL). Os solventes foram evaporados e o resíduo foi recristalizado em isopropanol/ CHCl_3 para render 0,824 g de um pó laranja (53 %). IV (KBr, ν_{max} cm^{-1}): 2921, 2850, 1611, 1531, 1498, 1465, 1343, 1263, 1162, 835. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 8,02 – 8,15 (*m*, 6 H, Ar), 7,65 – 7,68 (*m*, 6 H, Ar), 7,04 – 7,08 (*dl*, 2 H, Ar), 4,13 (*t*, 4 H, CH_2O), 1,85 (*m*, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1,27 (*sl*, 28 H, cadeia

alifática CH₂), 0,88 (*t*, 6 H, CH₃). RMN ¹³C (CDCl₃, ppm): 164,88, 153,29, 140,29, 137,64, 133,15, 132,85, 129,45, 129,01, 127,57, 126,96, 124,01, 115,38, 115,12, 90,59, 89,67, 70,61, 32,58, 30,29, 30,02, 29,93, 29,52, 26,46, 23,36, 14,81. Análise elementar: Calculado para C₅₀H₅₆N₄O₇: C, 72,79; H, 6,84; N, 6,79. Obtido: C, 72,63; H, 7,01; N, 6,56.

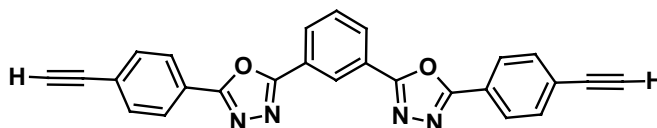
2,5-Bis-(4-etinilfenil)-1,3,4-oxadiazol (26)



a) Acoplamento. Em um balão de três bocas equipado com condensador e funil de adição, sob atmosfera inerte, uma mistura de 2,5-Bis(4-bromofenil)-1,3,4-oxadiazol (**14**) (3 g, 7,9 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (55,3 mg, 0,079 mmol), CuI (7,43 mg, 0,039 mmol) e TPP (20,69 mg, 0,079 mmol) em 50 mL de TEA foi refluxada por 1 h. 2-metil-3-butin-2-ol (2,6 mL, 23,7 mmol) foi adicionado gota a gota sobre a mistura e o refluxo continuou por mais 3,5 h. Então, o meio reacional foi resfriado à temperatura ambiente e filtrado sobre celite, lavando com 150 mL de THF. Os solventes foram evaporados para render um sólido amarelo claro: 2,5-Bis[4-(3-hidroxi-3-metilbutin-1-il)fenil]-1,3,4-oxadiazol. IV (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 3292, 2979, 2930, 1929, 1608, 1488, 1272, 1156, 961, 845. Este composto foi usado para o próximo passo sem purificações prévias. b) Desproteção. Em um balão de 100 mL equipado com aparato de destilação para recolhimento de acetona gerada no meio reacional, 2,5-Bis[4-(3-hidroxi-3-metilbutin-1-il)fenil]-1,3,4-oxadiazol foi dissolvido em 50 mL de tolueno e poucas pastilhas de NaOH foram adicionadas. O sistema foi levado a refluxo sob agitação por 6 h. A mistura reacional foi resfriada e filtrada sobre celite lavando com 150 mL de tolueno. O

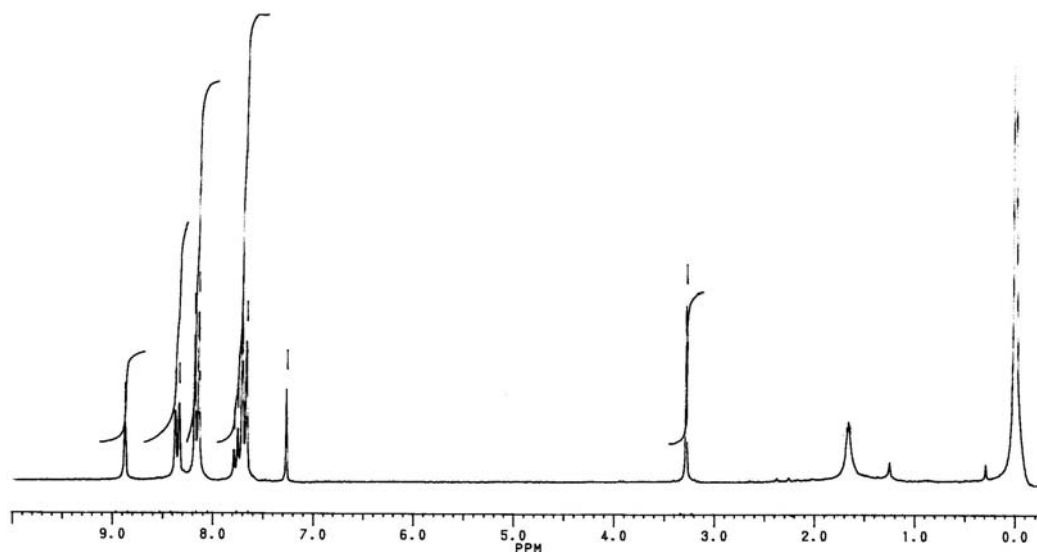
solvente foi evaporado sob pressão reduzida rendendo um sólido marron claro, o qual foi recristalizado em uma mistura de EtOH/H₂O 5:1 fornecendo 1,33 g (63 % 2 etapas) de cristais amarelo escuro. P.f. 196,1 – 198,0 °C (funde com decomposição). IV (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 3285, 1484, 847. RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm): 8,09 (*d*, 4 H, *J* = 8,34 Hz, Ar), 7,64 (*d*, 4 H, *J* = 8,37 Hz, Ar), 3,26 (*s*, 2 H, ≡-H). Análise elementar: Calculado para C₁₈H₁₀N₂O: C, 79,99; H, 3,73; N, 10,36. Obtido: C, 79,26; H, 3,90; N, 10,49.

1,3-Bis[5-(4-etinilfenil)1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (27)



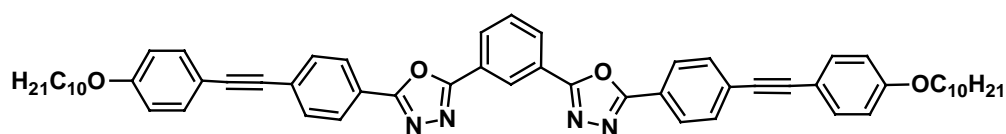
a) Acoplamento. Procedimento similar ao descrito acima, usando 1,3-Bis-[5-(4-bromofenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**15**) (3,0 g, 5,73 mmol), PdCl₂(PPh₃)₂ (42,5 mg, 0,06 mmol), CuI (5,7 mg, 0,03 mmol) e TPP (15,7 mg, 0,06 mmol) em 40 mL de DMA/TEA 5:2. A mistura foi aquecida a 115 °C por 1 h. 2-metil-3-butin-2-ol (1,6 mL, 14,32 mmol) foi então adicionado e o sistema foi refluxado por mais 12 h. O precipitado formado foi filtrado e lavado com água obtendo-se um sólido amarelo escuro: 1,3-Bis{5-[4-(3-hidroxi-3-metilbutin-1-il)fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno. IV (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 3290, 2977, 2928, 1608, 1552, 1489, 1265, 1159, 843. RMN ¹H (CDCl₃, ppm): 8,88 (*s*, 1 H, Ar), 8,35 (*d*, 2 H, *J* = 7,8 Hz, Ar), 8,14 (*d*, 4 H, *J* = 8,3 Hz, Ar), 7,75 (*t*, 1 H, Ar), 7,60 (*d*, 4 H, *J* = 8,3 Hz, Ar), 2,08 (*s*, 2 H, OH), 1,66 (*s*, 12 H, CH₃). b) Desproteção. Foi realizada seguindo o mesmo procedimento para o composto anterior, com refluxo por 5 h. O meio reacional foi filtrado sobre celite lavando com 150 mL de tolueno. A solução vermelha foi concentrada sob pressão reduzida para fornecer um sólido marrom, o qual foi recristalizado em MeOH/THF (80 mL) rendendo 1,33 g (56 %

2 etapas) do composto **27** como um pó amarelo. IV (KBr, ν_{\max} cm^{-1}): 3286, 1606, 1541, 1483, 1252, 1076, 842, 707. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 8,87 (s, 1 H, Ar), 8,35 (d, 2 H, $J = 7,8$ Hz, Ar), 8,15 (d, 4 H, $J = 8,2$ Hz, Ar), 7,66 – 7,78 (m, 5 H, Ar), 3,27 (s, 2 H, $\equiv\text{H}$). RMN ^{13}C (CDCl_3): 165,2, 164,4, 133,5, 130,8, 130,6, 127,6, 126,6, 125,7, 125,6, 124,2, 83,3, 81,0.



Espectro de RMN ^1H de 1,3-Bis[5-(4-etinilfenil)1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**27**) em CDCl_3 . TMS como referência interna.

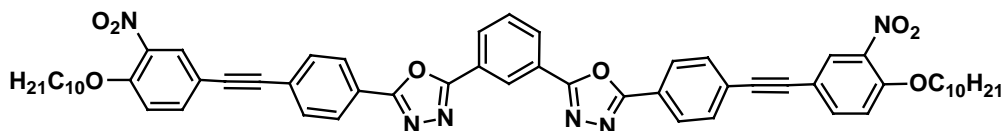
1,3-Bis{5-[4-(4-deciloifeniletinil)-fenil]-1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**28**)



Foi sintetizado seguindo o procedimento para o composto **24** usando 0,755 g (2,1 mmol) de 1-deciloxi-4-iodobenzeno (**18**) e 0,414 g (1 mmol) de 1,3-Bis[5-(4-etinilfenil)1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**27**). Agitado a temperatura ambiente por 24 h e refluxado por mais 3 h, o produto foi recristalizado em CHCl_3 (200 mL) e acetonitrila (150 mL) para render 183 mg (21 %) de um sólido cor de areia. IV (KBr, ν_{\max} cm^{-1}): 2920, 2849, 2210, 1599, 1507, 1463, 1244, 835. RMN ^1H (CDCl_3 , ppm): 8,9 – 6,87 (m,

20 H, Ar), 3,98 (*t*, 4 H, CH₂O), 1,8 – 1,27 (*sl*, 28 H, cadeia alifática CH₂), 0,88 (*t*, 6 H, CH₃). Análise elementar: Calculado para C₅₈H₆₂N₄O₄: C, 79,24; H, 7,11; N, 6,37. Obtido: C, 79,50; H, 7,18; N, 6,67.

1,3-Bis{5-[4-(4-deciloxi-3-nitrofenil)etil]-1,3,4-oxadiazol-2-il}benzeno (29)



Foi preparado seguindo o procedimento para o composto **25** usando 0,751 g (2,1 mmol) de 4-bromo-1-deciloxi-2-nitrobenzeno (**19**) e 0,414 g (1 mmol) de 1,3-Bis[5-(4-etilfenil)1,3,4-oxadiazol-2-il]benzeno (**27**). Tempo de refluxo: 20 h. A mistura foi filtrada sobre celite e lavada com CHCl₃ (150 mL). Os solventes foram evaporados sob pressão reduzida e o resíduo recristalizado em acetonitrila/THF para fornecer 0,147 g (15,2 %) de um pó amarelo. IV (KBr, ν_{\max} cm⁻¹): 2920, 2850, 2208, 1606, 1530, 1494, 1460, 1345, 1278, 1160, 1073, 1002, 833. RMN ¹H (CDCl₃, ppm): 8,86 (*s*, 1 H, Ar), 8,34 (*d*, 2 H, *J* = 7,8 Hz, Ar), 8,16 (*d*, 4 H, *J* = 8,3 Hz, Ar), 8,01 (*s*, 2 H, Ar), 7,78 – 7,64 (*m*, 7 H, Ar), 7,06 (*d*, 2 H, *J* = 8,8 Hz, Ar), 4,13 (*t*, 4 H, CH₂O), 1,85 (*m*, 4 H, CH₂CH₂O), 1,25 (*sl*, 28 H, cadeia alifática CH₂), 0,87 (*t*, 6 H, CH₃). Análise elementar: Calculado para C₅₈H₆₀N₆O₈: C, 71,88; H, 6,24; N, 8,67. Obtido: C, 71,30; H, 6,80; N, 8,31.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHIBAEV, V. P. Polymers as Electrooptical and Photooptical Active Media. Berlin: Springer-Verlag, 1996, preface.
2. SHIROTA, Y. Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Devices. *J. Mat. Chem.*, v. 10, p. 1 – 25, 2000.
3. a. HUNG, L. S.; CHEN, C. H. Recent Progress of Molecular Organic Electroluminescent Materials and Devices. *Materials Science and Engineering R*, vol. 39, p. 143 – 222, 2002. b. KOVAC, J.; PETERNAI, L.; LENGYEL, O. Advanced Light Emitting Diodes Structures for Optoelectronic Applications. *Thin Solid Films*, v. 433, p. 22 – 26, 2003. c. KRAFT, A.; GRIMSDALE, A. C.; HOLMES, A. B. Electroluminescent Conjugated Polymers – Seeing Polymers in a New Light. *Angew. Chem. Int. Ed.* v. 37, p. 402 – 428, 1998. d. BAUERLE, P.; MITSCHKE, U. The Electroluminescence of Organic Materials. *J. Mat. Chem.*, v. 10, p. 1471 – 1507, 2000. e. PRACHE, O. Active Matrix Molecular OLED Microdisplays. *Displays*, v. 22, p. 49 – 56, 2001. f. Kido, J.; Okamoto, Y. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials. *Chem. Rev.*, v. 102, p. 2357 – 2368, 2002.
4. HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. G. Recombination Radiation in Anthracene Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, v. 14, p. 229 – 232, 1965.
5. a. STEVENSON, R. OLEDs Set to Glow. *Chemistry in Britain*, v. 39, p. 33, 2003. b. TROUTMAN, R. Will OLED Displays Challenge Liquid Crystal Displays in Notebook Computer Applications? *Synth. Met.*, v. 91, p. 31 – 34, 1997.
6. BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature*, v. 347, p. 539 – 541, 1990.
7. a. BRAUN, D.; HEEGER, A. J. Visible Light Emission from Semiconducting Polymer Diodes. *Appl. Phys. Lett.*, v. 58, p. 1982 – 1984, 1990. b. SHIRAKAWA, H. Synthesis and Characterization of Highly Conducting Poliacetylene. *Synth. Met.*, v. 69, p. 3 – 8, 1995. c. NORRIS, I. D.; SHAKER, M. M.; KO, F. K.; MACDIARMID, A. G. Eletrostatic Fabrication of Ultrafine Conducting Fibers: Polianiline/Poliethylene Oxide Blends. *Synth. Met.*, vol 114, p. 109 – 114, 2000.
8. SHEATS, J. R.; BARBARA, P. F. Molecular Materials in Electronic and Optoelectronic Devices. *Acc. Chem. Res.*, v. 32, p. 191 – 192, 1999.
9. NGUYEN, T.; MOLINIE, P.; DESTRUDEL, P. Organic and Polymer-Based Light-Emitting Diodes. In: NALWA, H. S. (Ed.). Handbook of Advanced

- Electronic and Photonic Materials and Devices. San Diego: Academic Press., 2001, v. 10, cap. 1, p. 3 – 51.
10. STRATHERN, P. O Sonho de Mendeleiev: A Verdadeira História da Química. Tradução, Maria Luiza X. de A. Borges. – Rio de Janeiro: Jorge Zahar Ed., 2002, p. 163.
 11. LAKOWICZ, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. New York: Plenum Press, 1983.
 12. MILLER, J. N. Standards in Fluorescence Spectrometry. London: Chapman and Hall Ltd., 1981, p. 68 – 77.
 13. BURN, P. L.; HOLMES, A. B.; KRAFT, A.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; FRIEND, R. H.; GYMER, R. W. Chemical Tuning of Electroluminescent Copolymers to Improve Emission Efficiencies and Allow Patterning. *Nature*, v. 356, p. 47 – 49, 1992.
 14. GRAZULEVICIUS, J. V.; STROHRIEGL, P. Charge-Transporting Polymers and Molecular Glasses. In: NALWA, H. S. (Ed.). Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices. San Diego: Academic Press. 2001, v. 10, cap. 5, p. 273 – 274.
 15. KELLY, S. M. Shining Examples. *Chemistry in Britain*, v. 39, p. 34 – 37, 2003.
 16. FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHES, J. H.; MARKS, R. N.; TALIANI, C.; BRADLEY, D. D. C.; Dos SANTOS, D. A.; BRÉDAS, J. L.; LOGDLUND, M.; SALANECK, W. R. Electroluminescence in Conjugated Polymers. *Nature*, v. 397, p. 121 – 128, 1999.
 17. TANG, C., W.; VANSLYKE, S. A. Organic Electroluminescent Diodes. *Appl. Phys. Lett.* v. 51, p. 913 – 915, 1987.
 18. a. WANG, C.; Jung, G.; HUA, Y.; PEARSON, C.; BRYCE, M. R.; PETTY, M. C.; BATSANOV, A. S.; GOETA, A. E.; HOWARD, J. A. K. An Efficient Pyridine- and Oxadiazole-Containing Hole-Bloking Material for Organic Light-Emitting Diodes: Synthesis, Crystal Structure, and Device Performance. *Chem. Mater.*, v. 13, p. 1167 – 1173, 2001. b. BETTENHAUSEN, J.; STROHRIEGL, P. Efficient Synthesis of Starburst Oxadiazole Compounds. *Adv. Mater.*, v. 8, p. 507 – 510, 1996. c. DEHAEN, W.; VERHEYDE, B. Synthesis of Dendrimers Containing 1,3,4-Oxadiazoles. *J. Org. Chem.*, v. 66, p. 4062 – 4064, 2001. d. GRECZMIEL, M.; STROHRIEGL; MEIER, M.; BRUTTING, W. Polymethacrylates with Pendant Oxadizole Units Synthesis and Application in Organic LEDs. *Macromolecules*, v. 30, p. 6042 – 6046, 1997.
 19. GRAY, G. W. Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals. London: Academic Press, 1962.

20. a. NIORI, T.; SEKINE, T.; WATANABE, J.; FURUKAWA, J.; TAKEZOE, H. Distinct Ferroelectric Smectic Liquid Crystals Consisting of Banana Shaped Achiral Molecules. *J. Mat. Chem.*, v. 6, p. 1231 – 1234, 1996. b. KISHIKAWA, K.; HARRIS, M. C.; SWAGER, T. M. Nematic Liquid Crystals with Bent-Rod Shapes: Mesomorphic Thiophenes with Lateral Dipole Moments. *Chem. Mater.*, v. 11, p. 867 – 871, 1999. c. DINGEMANS, T. J.; SMULSKI, E. T. Non-linear Boomerang-shaped Liquid Crystals Derived from 2,5-Bis(*p*-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole. *Liq. Cryst.*, v. 27, p. 131 – 136, 2000. d. SHEN, D.; DIELE, S.; WIRT, I.; TSCHIERKE, C. A Novel Class of Non-Chiral-Banana-Shaped Liquid Crystals with Ferroelectric Properties. *Chem. Commun.*, p. 2573 – 2574, 1998. e. BEDEL, J. P.; ROUILLON, J. C.; MARCEROU, J. P.; LAGUERRE, M.; NGUYEN, H. T.; ACHARD, M. F. Novel Mesophases in Fluorine Substituted Banana-Shaped Mesogens. *Liq. Cryst.*, v. 27, p. 1411 – 1421, 2000.
21. ADAM, D.; SCHUHMACHER, P.; SIMMERER, J.; HAUSSLING, L.; SIEMENSMEYER, K.; ETZBACH, K. H.; RINGSDORF, H.; HAARER, D. Fast Photoconduction in the Highly Ordered Columnar Phase of a Discotic Liquid Crystal. *Nature*, v. 371, p. 141 – 143, 1994.
22. ZHANG, Y-D.; JESPERSEN, K. G.; KEMPE, M.; KORNFIELD, J. A.; BARLOW, S.; KIPPELEN, B.; MARDER, S. R. Columnar Discotic Liquid-Crystalline Oxadiazoles as Electron-Transport Materials. *Langmuir*, v. 19, p. 6534 – 6536, 2003.
23. a. TORGOVA, S.; STRIGAZZI, A. Organic Electroluminescent Materials. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 375, p. 61 – 72, 2002. b. EASTWOOD, A. J.; CONTORET, A. E. A.; FARRAR, S. R.; FOWLER, S.; KELLY, S. M.; KHAN, S. M.; NICHOLLS, J. E.; O'NEILL, M. Synthesis and Luminous Properties of Electroluminescent Liquid Crystals. *Synth. Met.*, v. 121, p. 1659 – 1660, 2001. c. HARISTOY, D.; TSIOURVAS, D. Novel Ionic Liquid-Crystalline Compounds Bearing Oxadiazole and Pyridinium Moieties as Prospective Materials for Optoelectronic Applications. *Chem. Mater.*, v. 15, p. 2079 – 2083, 2003.
24. a. TOKUHISA, H.; ERA, M. e TSUTSUI, T. Polarized Electroluminescence from Smectic Mesophase. *App. Phys. Lett.*, v. 72, p. 2639 – 2641, 1998. b. KOGO, K.; GODA, T.; FUNAHASHI, M.; HANNA, J-I. Polarized Light Emission from a Calamitic Liquid Crystalline Semiconductor Doped with Dyes. *App. Phys. Lett.*, v. 73, p. 1595 – 1597, 1998.
25. a. CONTORET, A. E. A.; FARRAR, S. R.; KELLY, S. M.; NICHOLLS, J. E.; O'NEILL, M.; RICHARDS, G. J. Photopolymerisable Nematic Liquid Crystals for Electroluminescent Devices. *Synth. Met.*, v. 121, p. 1629 – 1630, 2001. b. CONTORET, A. E. A.; FARRAR, S. R.; O'NEILL, M.; NICHOLLS, J. E. The Photopolymerization and Cross-Linking of Electroluminescent Liquid Crystals Containing Methacrylate and Diene Photopolymerizable End Groups for Multilayer Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.*, v. 14, p. 1477 – 1487, 2002. c. CONTORET, A. E. A.; FARRAR, S. R.; JACKSON, P. O.; O'NEILL, M.; NICHOLLS, J. E.; KELLY, S. M.; RICHARDS, G. J. Crosslinked Reactive

- Mesogens and Photo-Chemical Alignment for Organic Polarized EL. *Synth. Met.*, v. 121, p. 1645 – 1646, 2001.
26. GIRDZIUNAITE, D.; TSCHIERKE, C.; NOVOTNA, E.; KRESSE, H. New mesogenic 1,3,4-oxadiazole derivatives. *Liq. Cryst.*, v. 10, p. 397 – 407, 1991.
27. GRELL, M.; BRADLEY, D.C.D. Polarized Luminescence from Oriented Molecular Materials. *Adv. Mater.*, v. 11, p. 895 – 905, 1999.
28. INNEGAN, W. G.; HENRY, R. A.; LOFQUIST, R. An Improved Synthesis of 5-Substituted Tetrazoles. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 80, p. 3908 – 3911, 1958.
29. HILL, J. 1,3,4-Oxadiazoles. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. Oxford: Pergamon Press, v. 6, p. 427 – 446, 1984.
30. LANGE, R. G. Cleavage of Alkyl o-Hydroxyphenyl Ethers. *J. Org. Chem.*, v. 27, p. 2037 – 2039, 1962.
31. a. SONOGASHIRA, K.; TOHDA, Y.; HAGIHARA, N. A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodorenes and Bromopyridines. *Tetrahedron Lett.*, v. 16, p. 4467 – 4470, 1975. b. TAKAHASHI, S.; KUROYAMA, Y.; SONOGASHIRA, K.; HAGIHARA, N. *Synthesis*, p. 627 – 630, 1980. c. SONOGASHIRA, K. Development of Pd-Cu Catalyzed Cross-Coupling of Terminal Acetylenes with sp^2 – Carbon Halides. *J. Organomet. Chem.*, v. 653, p. 46-49, 2002. d. YAMAMOTO, A. A Reminiscence and a Future Prospect of Transition Metal-Catalyzed Cross-Coupling Processes. *J. Organomet. Chem.*, v. 653, p. 5-10, 2002.
32. AMATORE, C.; JUTAND, A. Anionic Pd(0) and Pd(II) Intermediates in Palladium-Catalyzed Heck and Cross-Coupling Reactions. *Acc. Chem. Res.*, v. 33, p. 314 – 321, 2000.
33. ELY, F. Síntese de Cristais Líquidos Quirais Contendo a Unidade Tolano. Florianópolis, 2000. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina.
34. BHARATHI, P.; PATEL, U.; KAWAGUCHI, T.; PESAK, D. J.; MOORE, J. S. Improvements in the Synthesis of Phenylacetylene Monodendrons Including a Solid-Phase Convergent Method. *Macromolecules*, v. 28, p. 5955 – 5963, 1995.
35. SILVA, S. M.; WAGNER, K.; WEISS, D.; BECKERT, R.; STEVANI, C. V.; BAADER, W. J. Studies on the Chemiexcitation Step in Peroxyoxalate Chemiluminescence Using Steroid-Substituted Activators. *Luminescence*, v. 17, p. 362 – 369, 2002.

36. OSMAN, M. A. Molecular Structure and Mesomorphic Properties of Thermotropic Liquid Crystals. III. Lateral Substitutes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, v. 128, p. 45 – 63, 1985.
37. GALLARDO, H.; MAGNAGO, R.; BORTOLUZZI, A. J. Synthesis, Characterization and Mesomorphic properties of Ag(I) and Pd(II) Complexes Containing the Pyridyl and Tetrazoyl Rings: Crystal Structure of $[C_{30}H_{40}N_{10}Ag \cdot ClO_4]$. *Liq. Cryst.*, v. 28, p. 1343 – 1352, 2001.
38. ELY, F.; MERLO, A. A.; GALLARDO, H.; BRAUN, J. E.; VASCONCELOS, U. Chiral Liquid Crystalline *m*-Nitrotolans and Tolans: Synthesis and Mesomorphic Properties. *Liq. Cryst.*, v.27, p.657 - 660, 2000.